ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 MAI 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

M. **MAURICE ROY** fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée : *Some examples of french aeronautical research. Wright Brothers memorial lecture* 1958.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **PIERRE-PAUL GRASSÉ** :

PIERRE HUARD et JEAN THÉODORIDÈS : *Cinq parasitologistes méconnus.*

JEAN-VICTOR AUDOUIN. *Journal d'un étudiant en médecine et en sciences à Paris sous la Restauration* (1817-1818). Texte inédit. Introduction et notes par JEAN THÉODORIDÈS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Académie serbe des sciences. Institut de la Langue serbo-croate. *Monographies.* Tome CCCXVIII. *Dictionnaire botanique de noms de plantes, scientifiques et populaires, accompagnés de noms correspondants en russe, anglais, allemand et français,* par DRAGUTIN SIMONOVIĆ.

2° Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti. *Prodromus flore briofita Jugoslavije,* par ZLATKO PAVLETIĆ.

3° Id. *Trsteno. Arboretum i stanica Instituta za eksperimentalno šumarstvo Jugoslavenske akademije* (*Trsteno. Arboretum et station de l'Institut de sylviculture expérimentale de l'Académie Jougoslave*), par ALEKSANDAR UGRENOVIĆ.

4° Id. PETAR NOVAK. *Kornjaši Jadranskog primorja.* (*Coleoptera*) (*Coléoptères des rives de l'Adriatique*).

5° Id. BRANIMIR GUŠIĆ. *Noviji pogledi u terapiji ozene* (*Nouveaux points de vue pour le traitement de l'ozène*).

6° Id. Jovan Hadži. *Novi pogledi u filogeniji metazoa* (*Nouveaux points de vue sur la phylogenèse des métazoaires*).

7° Id. Vale Vouk. *Problemi agrobiološkog iskorišćivanja mrkog ugljena* (*Problèmes de l'utilisation agrobiologique de la houille sombre*).

8° Id. I. Tomašec. *O problemu etiologije i patogeneze zarazne vodene bolesti šarana* (*Sur le problème de l'étiologie et de la pathogenèse de l'hydropisie infectieuse de la carpe*).

9° Id. Aleksandar Ugrenović. *Arhitektonika živoga stabla* (*Architectonique de l'arbre vivant*).

10° Id. Josip Goldberg. *O recentnim fluktuacijama naše klime* (*Sur les fluctuations récentes de notre climat*).

11° Id. Branimir Gušić. *Nova istraživanja o patofiziologiji i terapiji akutnih korozija jednjaka* (*Nouvelles recherches sur la pathologie et le traitement des corrosions aiguës de l'œsophage*).

12° Id. Franjo Kogoj. *O postanku nekih bolesti* (*Sur l'origine de quelques maladies*).

13° Id. Milislav Demerec. *Dva predavanja o genetici mikroorganizma* (*Deux leçons sur la génétique des microorganismes*).

14° Id. Radovan Vernić. *Historijski korijeni Keplerove « Astronomia Nova »* (*Les racines historiques de l' « Astronomia nova » de Kepler*).

15° *Studies on the inhibitory effects of sugars upon plant roots*, by Göran Stenlid (Thèse, Uppsala).

16° *Studies on partially hydrolyzed dextran with special reference to its use for plasma volume determinations in man*, by Lennart Jacobsson (Thèse, Uppsala).

17° *Studies on sialic-acid-containing glycoproteins*, by Lars Odin (Thèse, Uppsala).

18° *Studies on the interaction of zinc and other bivalent metals with the contractile element in glycerol-extracted muscle. With special reference to the relaxing effect of zinc*, by K. A. Paul Edman (Thèse, Uppsala).

19° *A clinical study of the haemagglutination reaction in tuberculosis*, by Jan Spångberg (Thèse, Uppsala).

20° Porzia Lorenza Lombardi. 1° *Comportamento della razza « TG » e rispettivi incroci con la razza « AP » in diverse provincie d'Italia*; 2° *Cultivar di* Morus Alba *e* M. Nigra *esistenti nella stazione agraria sperimentale di Ascoli Piceno*.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE — *Calcul des aqueducs des bassins de Radoub.* Note (*) de M. Léopold Escande.

1. Un aqueduc A_nB prenant l'eau dans la mer, en A_n, alimente le bassin par son extrémité B et par des dérivations latérales $1'$, $2'$, ..., $(n-1)'$.

2. Soit H_1 la charge en A_1, vis-à-vis du bassin, $K_1Q_1^2$ et $K'_1Q_1'^2$ les pertes de charge dans les tronçons 1 et 1', y compris l'énergie cinétique au débouché dans le bassin que nous supposons entièrement perdue, $K_{11'e}Q_2^2$, la perte de charge dans une conduite unique qui, sous la charge H_1, absorberait le débit $Q_2 = Q_1 + Q'_1$, on a

$$H_1 = K_1Q_1^2 = K'_1Q_1'^2 = K_{11'e}Q_2^2$$

et, par suite

$$K_{11'e} = \frac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_1}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_1}}\right]^2}, \qquad Q_1 = Q_2\sqrt{\frac{K_{11'e}}{K_1}}, \qquad Q'_1 = Q_2\sqrt{\frac{K_{11'e}}{K'_1}}.$$

3. De même, si H_2 désigne la charge en A_2, $K_2Q_2^2$ et $K'_2Q_2'^2$ les pertes de charge dans A_2A_1 et dans $2'$, $K_{2e}Q_2^2$ la perte de charge dans la conduite unique équivalente au système $A_2A_1 - 1 - 1'$, on a

$$H_2 = (K_2 + K_{11'e})Q_2^2 = K_{2e}Q_2^2 = K'_2Q_2'^2,$$

d'où

$$K_{2e} = K_2 + K_{11'e}.$$

4. Soit $K_{22'e}Q_3^2$ la perte de charge dans la conduite unique équivalente à l'ensemble des deux systèmes constitués par $2'$, d'une part, et $A_2A_1 - 1 - 1'$, d'autre part, on a

$$H_2 = K_{22'e}Q_3^2 = K_{2e}Q_2^2 = K'_2Q_2'^2, \qquad \text{avec} \quad Q_3 = Q_2 + Q'_2,$$

d'où l'on déduit

$$K_{22'e} = \frac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_2}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_{2e}}}\right]^2} = \frac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_2}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_2 + \dfrac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_1}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_1}}\right]^2}}}\right]^2},$$

$$Q_2 = Q_3\sqrt{\frac{K_{22'e}}{K_{2e}}}, \qquad Q'_2 = Q_3\sqrt{\frac{K_{22'e}}{K'_2}}.$$

5. Si l'on passe au point A_3 où la charge est H_3, on a, avec des notations analogues aux précédentes :

$$H_3 = K_{33'e}Q_4^2 = K_{3e}Q_3^2 = (K_3 + K_{22'e})Q_3^2 = K'_3 Q'^2_3,$$
$$K_{3e} = K_3 + K_{22'e},$$

$$K_{33'e} = \frac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_3}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_3 + \dfrac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_2}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_2 + \dfrac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_1}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_1}}\right]^2}}}\right]^2}}}\right]^2},$$

$$Q_3 = Q_4\sqrt{\frac{K_{33'e}}{K_{3e}}}, \qquad Q'_3 = Q_4\sqrt{\frac{K_{33'e}}{K'_3}}.$$

6. De proche en proche, on arrive ainsi à l'extrémité amont A_n de l'aqueduc débouchant dans la mer où existe une charge H_n vis-à-vis du bassin.

Soit Q_n le débit absorbé par l'aqueduc, on a, avec les notations de la figure

(a) $$H_n = K_{ne}Q_n^2,$$

(b) $$K_{ne} = K_n + K_{(n-1)(n-1)'e},$$

(c) $$K_{(n-1)(n-1)'e} = \frac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_{n-1}}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_{n-1} + \dfrac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{K'_{n-2}}} + \dfrac{1}{\sqrt{K_{n-2} + \dfrac{1}{\left[\dots\dots\right]^2}}}\right]^2}}}\right]^2},$$

$$Q_{n-1} = Q_n\sqrt{\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{(n-1)e}}}, \qquad Q'_{n-1} = Q_n\sqrt{\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K'_{n-1}}},$$

$K_{(n-1)e}$ étant obtenu en remplaçant n par $n-1$ dans les relations (*b*) et (*c*).

On déduit de ces formules le débit total Q_n pénétrant dans le bassin.

7. Q_n étant ainsi connu, il est facile d'en déduire les divers débits Q et

les charges H; on a, en effet

$$Q_1 = Q_2\sqrt{\frac{K_{11'e}}{K_1}}, \qquad Q'_1 = Q_2\sqrt{\frac{K_{11'e}}{K'_1}},$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots, \qquad \dots\dots\dots\dots\dots,$$

$$Q_{n-1} = Q_n\sqrt{\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{(n-1)e}}}, \qquad Q'_{n-1} = Q_n\sqrt{\frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K'_{(n-1)}}},$$

$$Q_n = \sqrt{\frac{H_n}{K_{ne}}}.$$

On en tire, par multiplication membre à membre :

$$Q_1 = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e} \dots K_{22'e} K_{11'e}}{K_{ne} K_{(n-1)e} \dots K_{2e} K_1}}, \qquad Q'_1 = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e} \dots K_{22'e} K_{11'e}}{K_{ne} K'_{n-1} \dots K'_2 K'_1}},$$

$$Q_2 = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e} \dots K_{22'e}}{K_{ne} K_{(n-1)e} \dots K_{2e}}}, \qquad Q'_2 = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e} \dots K_{22'e}}{K_{ne} K'_{n-1} \dots K'_2}},$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \qquad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots,$$

$$Q_{n-1} = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{ne} K_{(n-1)e}}}, \qquad Q'_{n-1} = \sqrt{\frac{H_n K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{ne} K'_{n-1}}}.$$

Les charges sont alors données par les relations.

$$H_1 = H_n \frac{K_{(n-1)(n-1)'e} \dots K_{11'e}}{K_{ne} K_{(n-1)e} \dots K_{2e}} = H_n \frac{K_{(n-1)(n-1)'e} \dots K_{11'e}}{K_{ne} K'_{n-1} \dots K'_2},$$

$$H_2 = H_n \frac{K_{(n-1)(n-1)'e} \dots K_{22'e}}{K_{ne} K_{(n-1)e} \dots K_{3e}} = H_n \frac{K_{(n-1)(n-1)'e} \dots K_{22'e}}{K_{ne} K'_{(n-1)e} \dots K'_3},$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots,$$

$$H_{n-1} = H_n \frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{ne}} = H_n \frac{K_{(n-1)(n-1)'e}}{K_{ne}},$$

(*) Séance du 27 avril 1959.

PHYTOPATHOLOGIE. — *Sur les réactions de défense chimiques chez les Orchidées.* Note (*) de MM. **Ernest Gäumann** et **Heinz Kern**.

Le fait que les bulbes de certaines Orchidées sont dotées de réactions de défense antiinfectionnelles fut remarqué pour la première fois par Noël Bernard ([1]). Il cultiva le champignon des mycorrhizes, *Rhizoctonia repens* Bern., en boîte de Petri sur gélose nutritive; à quelque distance à l'avant du mycélium en train de croître, il déposa des fragments de bulbes de *Loroglossum hircinum* (L.) Rich. obtenus stérilement et constata que les hyphes étaient arrêtées *devant* le fragment de bulbe. Gäumann ([2]) a publié deux photographies d'essais identiques. Étant donné que, seuls, les bulbes vivants peuvent produire des zones d'inhibition de ce genre, on en conclut que ce sont uniquement ces organes en vie qui sont pourvus de réactions de défense antiinfectionnelles. Ces constatations furent confirmées plus tard par Nobécourt ([3]).

Depuis quelques années nous avons tenté de déterminer la nature chimique des substances inhibitrices élaborées au cours des réactions de défense [Gäumann et Jaag ([4]); Gäumann, Braun et Bazzigher ([5])]. Disposant d'*Orchis militaris* en abondance, nous l'avons préféré pour nos recherches au *Loroglossum hircinum*.

*Substances nouvellement élaborées dans les bulbes d'*Orchis militaris *pendant l'infection.* — Pendant l'infection causée par le *Rhizoctonia repens* plusieurs substances sont nouvellement élaborées dans les bulbes d'*Orchis militaris*. Parmi elles on retrouve régulièrement l'alcool *p*-hydroxybenzylique ($C_7H_8O_2$; P. M. 124) et l'orchinol ($C_{16}H_{16}O_3$; P. M. 256, dont la constitution n'est pas encore entièrement établie, mais se trouve correspondre vraisemblablement à un cryptophénol d'un nouveau type). Dans des bulbes sains, ces deux substances ne peuvent pas être décelées; on n'en trouve pas de trace, même au moyen de méthodes révélant la présence de 0,1 γ, comme la chromatographie sur papier. Par contre, l'orchinol se décèle, dans les bulbes infectés, à des doses d'environ 3 g par kilogramme de bulbes [Boller, Corrodi, Gäumann, Hardegger et al. ([6]); Gäumann et Kern ([7])]. L'action antibiotique de l'alcool *p*-hydroxybenzylique est faible; aussi sa signification dans le métabolisme de défense des bulbes d'*Orchis* doit-elle être encore étudiée (jouerait-il le rôle de précurseur de l'orchinol ?) Par contre, l'orchinol a, lui, des propriétés fongistatiques prononcées envers le *Rhizoctonia repens* et peut produire des zones d'inhibition semblables à celles dues naturellement aux fragments de bulbes; il fait donc figure d'un des anticorps recherchés.

Tissus pouvant élaborer de l'orchinol. — Chez l'*Orchis militaris*, les bulbes ne sont pas les seuls à pouvoir synthétiser de l'orchinol en réponse à une infection. Les tissus de la tige et ceux des racines ont les mêmes capacités.

Toutefois, les racines infectées ne contiennent que peu d'orchinol, moins que 1 % du contenu des tissus de bulbes infectés. Ce faible taux ne suffit donc pas à protéger les racines d'une nouvelle infection de *Rhizoctonia repens*. Par contre, ce champignon ne s'établit que rarement dans les bulbes et seulement dans une partie très limitée.

Plantes pouvant élaborer de l'orchinol. — En plus de l'*Orchis militaris*, *Aceras anthropophora* (L.) R. Br., *Anacamptis pyramidalis* (L.) Rich., *Loroglossum longibracteatum* (Biv.) Moris, *Orchis Morio* L. et *Serapias neglecta* Not. sont aussi en mesure de synthétiser de l'orchinol en réponse à une infection provoquée par le *Rhizoctonia repens*, alors que cette faculté manque à l'*Orchis ustulata* L. et au *Loroglossum hircinum* (L.) Rich. Comme les bulbes de ces deux Orchidées sont, en dépit de cette défection, capables de provoquer des zones d'inhibition typiques, on peut en conclure que leurs réactions de défense chimiques sont dues à d'autres substances.

Spectre des antigènes. — Outre l'espèce *Rhizoctonia repens*, *Didymella exitialis* (Mor.) E. Müll., *Fusarium solani* (Mart.) App. et Wr., *Ophiobolus graminis* Sacc. et *Orcheomyces hircini* Nobec. sont également capables de produire des antigènes, c'est-à-dire qu'ils sont en mesure de déclencher la synthèse de l'orchinol dans les bulbes d'*Orchis militaris*. Ils produisent donc la ou les substances qui mettent en marche la synthèse de l'orchinol. Par contre, l'*Aspergillus niger* v. Tiegh. et le *Rhizoctonia solani* Kühn n'ont pas cet effet inducteur. Cette dernière espèce est donc, d'une part sensible à l'orchinol et, d'autre part, incapable de provoquer la synthèse de cette substance.

Spectre d'inhibition de l'orchinol. — Parmi les bactéries, le *Bacillus subtilis* Cohn et le *Staphylococcus aureus* Rosenb. sont sensibles à l'orchinol, alors qu'*Escherichia coli* (Mig.) Cast. ne l'est pas. Parmi les champignons dont la croissance est inhibée par l'orchinol, citons l'*Alternaria tenuis* auct., le *Botrytis allii* Munn., le *Botrytis cinerea* Pers., le *Coniothyrium diplodiella* (Speg.) Sacc., le *Fusarium solani* (Mart.) App. et Wr. et le *Rhizoctonia solani* Kühn. Le spectre d'inhibition de l'orchinol est donc relativement étendu et peu spécifique. La première infection qui déclenche la formation d'orchinol protège ensuite les tissus non seulement des infections homologues ultérieures, mais lui procure encore une protection polyvalente contre toute une série de parasites secondaires et de saprophytes.

Durée de la protection induite. — L'orchinol persiste pendant des mois dans les tissus des bulbes infectés, ce qui fait qu'ils restent très longtemps protégés par la première infection qui déclencha la formation d'orchinol. La réaction de défense chimique amène ainsi une immunité acquise.

Considérations générales. — Selon la définition classique de la médecine humaine et vétérinaire, l'orchinol ne ferait pas partie des anticorps, car la médecine ne connaît comme anticorps que les globulines γ et leurs proches parents, et, de ce fait, réserve la dénomination « anticorps » à ce groupe de substances. L'orchinol appartient de par sa nature chimique

à un tout autre groupe; sa constitution est beaucoup plus simple et il possède une spécificité plus faible sous tous les rapports. Ainsi les réactions de défense des bulbes d'*Orchis militaris* ne sont pas différenciées selon les microorganismes qui les ont provoquées. Les bulbes d'Orchis ne savent répondre que par oui ou par non. S'ils répondent, ce n'est que par la formation d'orchinol, quel que soit l'antigène qui déclenche la réaction. La protection induite est limitée à un espace topographique très petit; son efficacité ne va que jusqu'où diffusent, par voie cellulaire, l'excitation et sa réponse. Un foyer local ou localisé ne peut donc que créer une barrière d'immunité autour de lui, c'est-à-dire une immunité des tissus environnants, mais il est incapable de rendre toute la plante réfractaire. En dépit de cette moindre « valeur biologique » en comparaison avec les globulines γ des représentants les plus évolués du règne animal, nous aimerions appeler l'orchinol un véritable anticorps induit, et ceci à cause de sa genèse et de sa signification fonctionnelle. La notion classique médicinale de l'anticorps doit être saisie dans un sens plus large, en abandonnant la restriction portant sur *un groupe déterminé* de substances et en ne mettant l'accent que sur *la fonction* de la substance nouvellement élaborée : sous le nom d'anticorps, au sens biologique, nous entendons une substance de défense, de constitution définie, nouvellement élaborée par l'hôte en réponse à un agent infectieux et qui nuit à l'organisme qui déclencha sa formation.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 14, 1911, p. 221-234.

(2) *Pflanzliche Infektionslehre*, 2e éd., Bâle, 1951, p. 425-428.

(3) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 1055.

(4) *Experientia*, 1, 1945, p. 21-22.

(5) *Phytopath. Zschr.*, 17, 1950, p. 36-62.

(6) *Helv. chim. Acta*, 40, 1957, p. 1062-1066.

(7) *Phytopath. Zschr.* (sous presse).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Structure des anneaux premiers nœthériens à gauche.*

Note de MM. **Léonce Lesieur** et **Robert Croisot**, présentée par M. Henri Villat.

Nous introduisons, dans un anneau premier nœthérien à gauche, certains idéaux à gauche (idéaux à gauche *fermés*) dont l'ensemble constitue un treillis modulaire complémenté de longueur finie irréductible. Leur étude montre qu'un tel anneau A possède un anneau de quotients à gauche Q(A) qui est un anneau de matrices carrées sur un corps et qui coïncide avec l'enveloppe injective de A.

1. Considérons d'abord un anneau A *premier* ([1]) *artinien à gauche* ([2]) avec élément unité. Il est bien connu ([3]) que l'ensemble des idéaux à gauche de A est un treillis modulaire complémenté irréductible de longueur finie n et que A est isomorphe à l'anneau des matrices carrées d'ordre n à coefficients dans un corps K (non nécessairement commutatif).

Les idéaux à gauche fermés, que nous introduisons maintenant dans un anneau premier nœthérien à gauche, coïncident dans le cas particulier ci-dessus avec les idéaux à gauche quelconques; ils permettent notamment d'étudier les décompositions de l'idéal o comme intersection d'idéaux à gauche $\cap$-irréductibles.

Définition. — A étant un anneau *premier nœthérien à gauche*, on dit qu'un idéal à gauche de A est *fermé* s'il vérifie la condition suivante :

$$\forall b \notin X, \ \exists x \in (b| \quad \text{avec} \quad x \neq o \text{ tel que } X \cap (x| = o \quad (^4).$$

On démontre facilement que tout idéal à gauche fermé est o-*premier à droite* ([5]) et que toute intersection d'idéaux à gauche fermés est un idéal à gauche fermé.

On établit alors le lemme fondamental suivant d'où l'on déduit les propriétés des idéaux à gauche fermés.

Lemme. — *Pour tout élément* $b \neq o$ *de* A, *il existe un idéal à gauche* $C \neq o$ *tel que*

$$(o \cdot . b) \cap C = o \quad (^6).$$

Propriété 1. — *L'annulateur à gauche d'un sous-ensemble quelconque de* A *est un idéal à gauche fermé.*

Remarque. — Un exemple montre que la réciproque est inexacte contrairement à ce qui a lieu dans un anneau premier nœthérien à gauche et à droite, cas étudié par A. W. Goldie ([7]).

Propriété 2. — *Pour tout idéal à gauche* X *de* A, *le plus petit idéal à gauche fermé* $\overline{X}$ *contenant* X *est l'ensemble des éléments* x *de* A *tels que*

$$x' \in (x| \quad \text{avec} \quad x' \neq 0 \Rightarrow X \cap (x'| \neq 0.$$

Théorème 1. — *Le treillis* T *des idéaux à gauche fermés de* A *est un treillis modulaire complémenté de longueur finie.*

On peut ensuite utiliser les idéaux à gauche fermés pour démontrer les résultats suivants :

Théorème 2. — *Les idéaux à gauche fermés coïncident avec les idéaux à gauche compléments* ([8]).

Théorème 3. — *Les idéaux à gauche fermés (distincts de* A) *maximaux coïncident avec les composantes* $\cap$*-irréductibles de l'idéal* o.

Théorème 4. — *Pour que l'anneau* A *soit un anneau d'intégrité, il faut et il suffit que l'idéal* o *soit* $\cap$*-irréductible (en tant qu'idéal à gauche).*

Désignons par E l'ensemble des éléments a de A tels que l'idéal à gauche fermé $\overline{(a|}$ coïncide avec l'anneau A. Cet ensemble est caractérisé par la condition suivante :

$$\forall x \neq 0, \quad \text{on a} \quad (a| \cap (x| \neq 0$$

Désignons par D′ l'ensemble des éléments de A qui ne sont pas diviseurs de zéro à droite et par G′ l'ensemble des éléments de A qui ne sont pas diviseurs de zéro à gauche.

Théorème 5. — *On a* $D' = E \subseteq G'$.

Remarque. — Un exemple montre qu'on n'a pas en général $E = G'$, alors qu'il en est ainsi dans un anneau premier nœthérien à gauche et à droite ([9]).

Signalons encore la propriété suivante des idéaux à gauche fermés.

Propriété 3. — *Si* X *est un idéal à gauche fermé,* $X^{\cdot}.a$ *est, quel que soit* a, *un idéal à gauche fermé. Si* X *est un idéal à gauche fermé (distinct de* A) *maximal, et si* a *n'est pas un élément de* X, $X^{\cdot}.a$ *est aussi un idéal à gauche fermé maximal.*

2. L'étude résumée ci-dessus ouvre la voie pour la démonstration des résultats suivants dont l'aboutissement est le théorème fondamental d'immersion.

Propriété 4. — *Pour que l'idéal à gauche* X *ait une intersection non réduite à* o *avec tout idéal à gauche non nul, il faut et il suffit que* X *contienne un élément non diviseur de zéro à droite.*

Théorème 6. — *Pour que l'idéal à gauche* X *soit fermé, il faut et il suffit qu'il vérifie la condition suivante :*

$$ba \in X, \quad b \notin D' \Rightarrow a \in X.$$

Propriété 5. — *Pour tout* $a \in A$ *et tout* $b \in D'$, *il existe* $a' \in A$ *et* $b' \in D'$ *avec* $b'a = a'b$.

Cette propriété permet d'établir le théorème d'immersion [10].

THÉORÈME 7. — *L'anneau* A *possède un anneau de quotients à gauche* Q (A). *Tout élément de* Q (A) *est de la forme* $b^{-1}a$ *avec* $a \in$ A *et* $b \in$ D'. Q (A) *est isomorphe à l'anneau des matrices carrées d'ordre* n *à coefficients dans un corps* K, n *étant la longueur du treillis* T *des idéaux à gauche fermés de* A.

On peut encore établir les résultats suivants :

PROPRIÉTÉ 6. — *Il y a isomorphisme entre le treillis* T *des idéaux à gauche fermés de* A *et le treillis de tous les idéaux à gauche de* Q (A).

COROLLAIRE. — *Le treillis* T *est un treillis géométrique irréductible.*

THÉORÈME 8. — Q (A) *est l'enveloppe injective de* A [11].

Les démonstrations et le développement de ces résultats seront publiés dans un travail à paraître aux Annales Scientifiques de l'*École Normale Supérieure.*

(1) Un anneau A est dit premier si la relation $aAb = 0$ implique $a = 0$ ou $b = 0$. Cette propriété est équivalente au fait que le produit de deux idéaux bilatères non nuls est un idéal bilatère non nul. *Cf* N. H. MC COY, *Amer. J. Math.*, 71, 1949, p. 823-833.

(2) Un anneau artinien à gauche est un anneau qui vérifie la condition minimale sur les idéaux à gauche. Un anneau nœthérien à gauche est un anneau qui vérifie la condition maximale sur les idéaux à gauche. Tout anneau artinien à gauche avec élément unité est nœthérien à gauche. *Cf* N. BOURBAKI, *Algèbre*, chap. 8 : *Modules et anneaux semi-simples*, Paris, Hermann, 1958, p. 72

(3) *Cf.* N. JACOBSON, *Amer. Math. Soc. Publ.*, 37, 1956, p. 39.

(4) On note (b | par exemple, l'idéal à gauche engendré par l'élément b.

(5) *Cf.* L. LESIEUR et R. CROISOT, *Théorie nœthérienne des anneaux, des demi-groupes et des modules dans le cas non commutatif*, I, *Colloque d'Algèbre supérieure*, Bruxelles, 1956, Centre belge de Recherches mathématiques, p. 79-121.

(6) $O^{\cdot}.\, b$ désigne l'ensemble des éléments x de A tels qu'on ait $xb = 0$. C'est un idéal à gauche qu'on appelle annulateur à gauche de l'élément b.

(7) *Cf.* A. W. GOLDIE, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 44, 1958, p. 589-608.

(8) Suivant A. W. GOLDIE, *loc. cit.*, on appelle idéal à gauche complément un idéal à gauche X tel qu'il existe un idéal à gauche Y satisfaisant à $X \cap Y = 0$ et à la condition

$$X \subseteq X', \quad X' \cap Y = 0 \quad \Rightarrow X = X'.$$

(9) *Cf.* A. H. GOLDIE, *loc. cit.*

(10) *Cf.* P. DUBREIL, *Algèbre*, 1, 2e éd. Paris, Gauthier-Villars, 1954, p. 280.

(11) *Cf.* H. CARTAN et S. EILENBERG, *Homological Algebra*, p. 8 et 11; B. ECKMANN et A. SCHOPF, *Archiv. der Math.*, 4, 1953, p. 75-78; P. GABRIEL, *Séminaire P. Dubreil, M. L. Dubreil-Jacotin et C. Pisot*, 17, 1959.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la formule de Green et les conditions suffisantes d'analyticité.* Note de M. **Gaston Benneton**, présentée par M. Paul Montel.

On peut établir la formule de Green (dans le plan) en ne faisant aucune hypothèse sur les dérivées partielles mais seulement sur leur différence; cela permet de l'appliquer aux fonctions analytiques. On retrouve ainsi les conditions d'analyticité données par M. Montel et certains énoncés comparables à ceux de Menchoff, les dérivées étant prises sur des axes variables rectangulaires ou obliques.

1. Prenons ces hypothèses : dans le plan xOy (en axes rectangulaires) la courbe C est continue, fermée, rectifiable; elle détermine un domaine fermé (ou région) D; les fonctions $P(x, y)$, $Q(x, y)$ et $\varphi(x, y) = (\partial Q/\partial x) - (\partial P/\partial y)$ sont continues en (x, y) dans D.

En effectuant le quadrillage du plan parallèlement aux axes et en calculant l'intégrale curviligne de $P\,dx + Q\,dy$ sur le contour de chaque carré γ intérieur à C, on montre que

$$\int_\gamma P\,dx + Q\,dy = h^2[\varphi(x_0, y_0) + \varepsilon],$$

h désignant le côté du carré du quadrillage, (x_0, y_0) étant à l'intérieur de γ, et ε tendant vers o avec h. La convergence uniforme de ε vers o dans D résulte, non pas du théorème usuel de la continuité, mais de cette réciproque :

Si $f(M, h)$, fonction continue de M dans un domaine fermé D (h étant voisin de h_0), converge vers $\varphi(M)$ quand h tend vers h_0, cette convergence est uniforme lorsque $\varphi(M)$ est une fonction continue dans D.

On peut alors faire la somme des intégrales le long de tous les carrés γ et faire tendre h vers o, ce qui donne à la limite

$$\int_C P\,dx + Q\,dy = \iint_D \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\right) dx\,dy.$$

La formule de Green reste donc valable, chacune des dérivées $\partial P/\partial y$, $\partial Q/\partial x$ n'étant pas nécessairement bornée ni continue dans D.

2. Par un changement de variables dans la formule précédente, ce qui revient à utiliser un système de coordonnées curvilignes dans le plan, nous obtenons ce résultat :

Désignant par $\vec{V}$ un vecteur fonction continue de M dans D et par $\vec{V}^\star$, le vecteur déduit par rotation de $-\pi/2$, on prend en chaque point M deux axes MX, MY (rectangulaires ou non) variant d'une manière continue (et dérivable) avec M. Si $P^\star$ et $Q^\star$ sont les composantes de $\vec{V}^\star$ sur ces axes, on a l'égalité

$$\int_C \vec{V}\,dM = \iint_D \left(\frac{\partial P^\star}{\partial X} + \frac{\partial Q^\star}{\partial Y}\right) d\sigma,$$

à condition que les deux dérivées partielles restent finies et que leur somme soit une fonction continue de M dans D (partout ou presque partout).

3. La formule du paragraphe 1 est directement applicable aux fonctions de variable complexe, puisque les relations de Cauchy font intervenir des différences de dérivées nulles. C'est ainsi que le théorème fondamental de Cauchy-Goursat est immédiatement démontré.

Nous retrouvons aussi cette importante condition due à M. Montel : pour que la fonction continue $f(z)$ soit analytique dans un domaine D, il suffit que les relations de Cauchy soient vérifiées presque partout dans D, ce qui revient à dire que les dérivées suivant deux directions fixes rectangulaires soient égales.

4. Le paragraphe 2 conduit à des conditions plus générales :

Pour qu'une fonction continue $f(z)$ soit analytique dans D, il suffit que les dérivées de cette fonction suivant deux directions fixes quelconques soient égales presque partout dans D.

Il suffit aussi, a et b désignant des constantes de même module (a étant différent de $\pm b$), que

$$\frac{1}{h}[bf(z+ah)+af(z+bh)-(a+b)f(z)]$$

tende vers o avec h (réel), presque partout dans D.

Enfin, relativement à des directions variables, nous obtenons cet énoncé :

Pour qu'une fonction continue $f(z)$ soit analytique dans un domaine D, il suffit que, suivant deux axes distincts, rectangulaires ou non, variant séparément d'une manière continue (et dérivable) avec z, les dérivées de cette fonction existent et soient égales presque partout dans D.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Remarques sur la théorie des ondes liquides de gravité de Nekrassov.* Note (*) de MM. **Pierre Jolas** et **Julien Kravtchenko**, présentée par M. Henri Villat.

En reprenant les notations de ([1]) (les références à cette Publication seront notées J. K.) nous nous proposons d'expliciter quelques éléments de la houle irrotationnelle en profondeur infinie, jusqu'au 3e ordre près inclusivement, par rapport au petit paramètre $\mu' = \mu - 3$, les termes d'ordre supérieur se calculant sans ambiguïté au moyen de notre algorithme.

En partant de la formule (7) de J. K., on trouve d'abord les équations paramétriques de la surface libre

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} x &= -\frac{\lambda}{2\pi}\Big[\theta + \left(\frac{1}{9}\mu' - \frac{8}{243}\mu'^2 + \frac{115}{13\,122}\mu'^3\right)\sin\theta \\ &\qquad + \left(\frac{1}{81}\mu'^2 - \frac{16}{2\,187}\mu'^3\right)\sin 2\theta + \frac{1}{486}\mu'^3\sin 3\theta + \ldots\Big], \\ y &= \frac{\lambda}{2\pi}\Big[\left(\frac{1}{9}\mu' - \frac{8}{243}\mu'^2 + \frac{115}{13\,122}\mu'^3\right)\cos\theta \\ &\qquad + \left(\frac{1}{81}\mu'^2 - \frac{16}{2\,187}\mu'^3\right)\cos 2\theta + \frac{1}{486}\mu'^3\cos 3\theta + \ldots\Big]. \end{aligned}\right.$$

La dénivellation $H = y(0) - y(\pi)$ entre la crête et le creux est donc donnée par

$$(2)\qquad H = \frac{\lambda}{\pi}\left[\frac{1}{9}\mu' - \frac{8}{243}\mu'^2 + \frac{142}{13\,122}\mu'^3 + \ldots\right].$$

Donnons maintenant la correction de célérité. Dans la référence ([2]) de J. K. on trouvera un calcul assez compliqué de cette grandeur (*cf.* p. 15-16 et 48-49). Voici un procédé de calcul direct. Faisons $\theta = 0$ dans la formule (2) de J. K.; il vient

$$(3)\qquad c^2 = \frac{3g\lambda}{2\pi\mu}R^3(0).$$

Or, en utilisant les relations (6) et (7) de J. K., on a

$$R^3(0) = 1 + \frac{1}{3}\mu' + \frac{1}{81}\mu'^2 - \frac{7}{2\,187}\mu'^3 + \ldots,$$

d'où le résultat approché cherché

$$(4)\qquad c^2 = \frac{g\lambda}{2\pi}\left(1 + \frac{1}{81}\mu'^2 - \frac{16}{2\,187}\mu'^3 + \ldots\right).$$

Identifions les développements précédents avec ceux de Levi-Civita [*cf.* ([1]) de J. K.]. Cet auteur a choisi comme petit paramètre la cambrure μ_L

du terme linéaire de la solution. On a donc [*cf.* ([1])] entre μ_L et μ' la relation

$$\mu_L = \frac{1}{9}\mu' - \frac{8}{243}\mu'^2 + \frac{115}{13\,122}\mu'^3 + \ldots$$

ou son inverse

(5) $$\mu' = 9\mu_L + 24\mu_L^2 + \frac{141}{2}\mu_L^3 + \ldots.$$

En portant (5) dans (2) et (4), on retrouve les développements limités de la référence ([1]) de J. K. et de ([2]), ci-après :

$$H = \frac{\lambda}{2\pi}[2\mu_L + 3\mu_L^3 + o(\mu_L^3)];$$

$$c^2 = \frac{g\lambda}{2\pi}[1 + \mu_L^2 + o(\mu_L^4)].$$

De même, on retrouverait les équations paramétriques approchées de la surface libre, dues à Levi-Civita, en portant (5) dans (1). Dans ([2]), on donne des formules équivalentes avec d'autres variables. Ainsi, il ne subsiste aucun désaccord entre les calculs approchés de Nekrassov et de Levi-Civita.

Les raisonnements de J. K. et ceux qui précèdent prouvent qu'à l'écriture près, les équations de départ [*cf.* les formules (1) et (3) de J. K.] sont identiques; la différence ne porte que sur le choix des petits paramètres. La signification de μ_L a été rappelée ci-dessus. D'après ([3]) et eu égard à la définition de R (θ) (*cf.* J. K.), on a

$$\mu = 3 + \mu' = \frac{3g\lambda c}{2\pi c_0^3},$$

où c_0 désigne la vitesse de la particule fluide à la crête de l'onde. Signalons, à ce propos, que, d'après les brèves indications des références ([2]) et ([6]) de J. K., on trouverait dans ([3]) une amorce des raisonnements précédents; malheureusement, le traité ([3]) nous est resté inaccessible.

Il reste maintenant à comparer les processus de Levi-Civita et de Nekrassov, quant à la simplicité des démonstrations de convergence et à la rapidité des calculs des approximations successives. Rappelons que la méthode du premier auteur précité exige la transformation simultanée en séries entières en μ_L des expressions du type $e^{\sum_1^\infty \mu_L^n \tau_n}$ et $\sin\left(\sum_1^\infty \mu_L^n \theta_n\right)$.

Le second processus n'exige que la formation d'une de ces séries seulement. De plus, Levi-Civita a à résoudre un système fonctionnel de deux équations, la première étant équivalente à la formule (1) de J. K. et la deuxième reliant la célérité à la cambrure. Nekrassov n'a à traiter qu'une seule équation [*cf.* ([3]) de J. K.]; de la solution de celle-ci la célérité résulte directement au moyen de (3).

On peut conclure de ce qui précède que notre variante de la méthode

de (²) de J. K., combinée avec la notion de majorante stokienne de Levi-Civita conduit plus rapidement au but que le procédé de (¹) de J. K.

Notons d'ailleurs qu'aucune des méthodes analysées ci-dessus ne paraît susceptible de : 1° fournir l'expression explicite des approximations d'ordre quelconque en fonction des approximations d'ordre inférieur; 2° donner une borne inférieure du rayon de convergence des développements tayloriens suivant le petit paramètre (Levi-Civita et Nekrassov se bornent à établir l'existence d'un tel rayon, non nul); 3° étudier commodément le problème des harmoniques, où $\mu = 3n + \mu'$, n étant entier. Ces difficultés n'ont été surmontées que tout récemment par R. Gouyon [*cf.* (⁵) de J. K.] au moyen d'un changement heureux d'inconnues et de la notion de majorante forte, due à cet Auteur.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(¹) P. Jolas et J. Kravtchenko, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2440.

(²) P. Jolas, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1659.

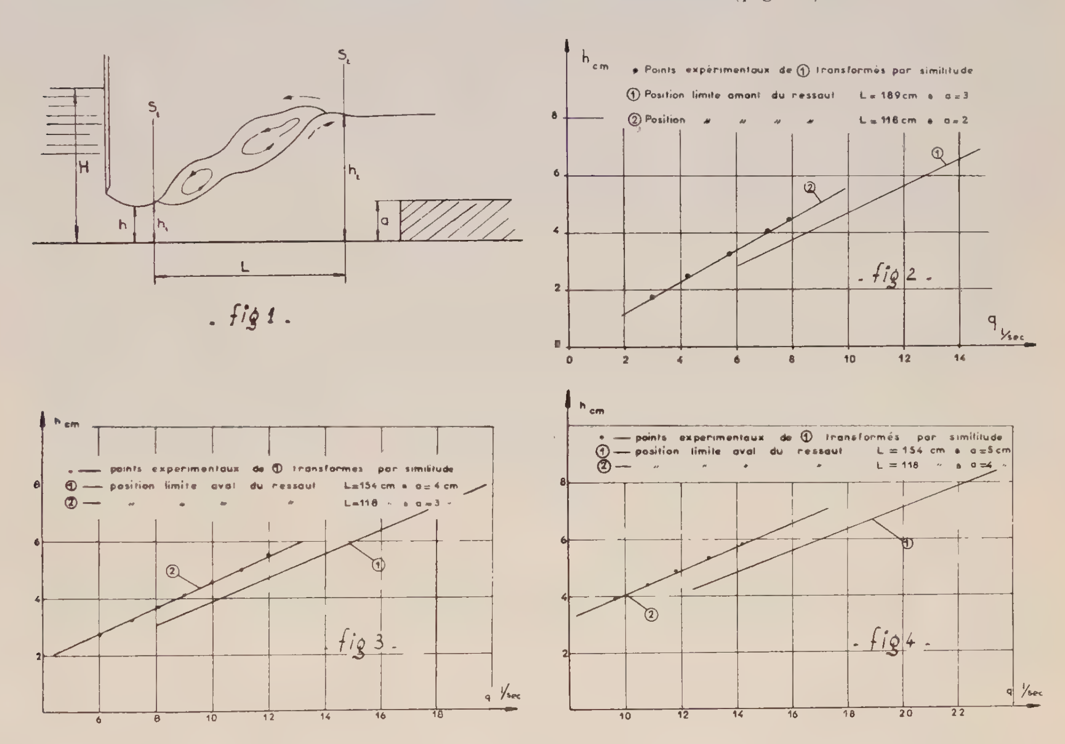
(³) L. N. Sretensky, *Théorie des mouvements ondulatoires des liquides*, Moscou, Éditions techniques de l'État, 1935 (en russe).

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

HYDRAULIQUE. — *Sur la similitude du phénomène de ressaut en canal horizontal.* Note (*) de MM. **Hubert Jardin**, **Sébastien Gerber** et **Jean Nougaro**, présentée par M. Léopold Escande.

Vérification des conditions de similitude établies pour l'étude du ressaut en canal horizontal, provoqué par un exhaussement du radier du canal.

Si l'on considère un ressaut formé en canal horizontal par un exhaussement du radier du canal, on peut considérer comme paramètres du phénomène, la longueur L du bassin constitué entre l'amont du canal et le décrochement et la hauteur a du décrochement (*fig.* 1).



Des expériences réalisées dans un canal à parois vitrées de 0,10 m de largeur nous ont permis de vérifier les lois de similitude de l'écoulement.

Soit :

λ le rapport de similitude des longueurs $\lambda = L_2/L_1$;

θ le rapport de similitude des temps $\theta = T_2/T_1$.

On peut écrire, en considérant le débit par unité de largeur

$$\frac{q_2}{q_1} = \lambda^2 \theta^{-1}.$$

La similitude pour ce système d'écoulement d'un liquide parfait comportant une surface libre impose la relation $\lambda\theta^{-2} = 1$, ce qui donne en défi-

nitive

$$\frac{q_2}{q_1} = \lambda^{\frac{3}{2}} \qquad \text{avec} \qquad \frac{L_2}{L_1} = \lambda.$$

Nous avons réalisé des expériences sur des bassins répondant aux caractéristiques suivantes :

$L = 189$ cm, $a = 3$ cm,
$L = 154$ cm, $a = 6$ et 4 cm,
$L = 118$ cm, $a = 4$, 3 et 2 cm.

Les essais ont été conduits comme indiqué ci-après. Pour un bassin donné, c'est-à-dire pour des dimensions a et L fixées et pour une certaine ouverture de la vanne, on augmente progressivement la charge H et, par suite, le débit q. On obtient d'abord un ressaut noyé puis pour une certaine valeur H' de H, le ressaut se fixe immédiatement à l'aval de la vanne. Si l'on continue à augmenter la valeur de la charge, le ressaut se déplace à l'intérieur de la fosse et pour une certaine valeur H'', il passe le seuil et se trouve rejeté sur le radier. Pour différentes ouvertures de la vanne, c'est-à-dire pour différentes hauteurs d'eau h dans la section contractée, nous relevons les valeurs de q' et q''.

Les vérifications sont réalisées en considérant deux bassins (L_1, a_1) et (L_2, a_2) se déduisant l'un de l'autre par similitude. En prenant les valeurs du débit unitaire q en fonction de la hauteur h dans la section contractée du bassin 1, nous transformons, par similitude, les résultats des expériences. La similitude sera vérifiée si les points transformés coïncident avec la courbe expérimentale du bassin 2. Les exemples choisis correspondent aux échelles de similitude

$$\lambda = \frac{2}{3}, \qquad \lambda = \frac{3}{4}, \qquad \lambda = \frac{4}{5}.$$

Les résultats de nos expériences montrent une concordance générale et vérifient, par conséquent, les lois de la similitude avec une erreur inférieure à 2 %.

A titre d'exemple, les figures 2, 3 et 4 traduisent ces résultats pour les cas suivants :

$\lambda = \frac{2}{3}$; variations $h(q')$ (*fig.* 2),

$\lambda = \frac{3}{4}$; variations $h(q'')$ (*fig.* 3),

$\lambda = \frac{4}{5}$; variations $h(q')$ (*fig.* 4).

On peut donc, en conclusion, préciser que le phénomène du ressaut provoqué par un exhaussement du radier suit les lois de similitude. Il est donc possible, en particulier, d'étudier rigoureusement ce type d'écoulement sur modèle réduit.

(*) Séance du 27 avril 1959.

MATIÈRE INTERSTELLAIRE. — *Sur les champs magnétiques à force de Lorentz nulle.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, présentée par M. André Danjon.

Nous précisons ici le domaine d'application de la théorie des champs à force de Lorentz nulle (champs « force-free »). Nous montrons en particulier que, dans les régions ionisées du type H II, cette hypothèse n'est pas nécessaire pour expliquer l'équilibre du fluide en présence d'un champ magnétique.

Étudiant la condition pour qu'un champ magnétique ne trouble pas l'équilibre d'un fluide ionisé dans un état stationnaire, Lüst et Schlüter [1] ont émis l'idée que les champs cosmiques doivent être caractérisés par une force de Lorentz nulle. Cette hypothèse, dite des champs « force-free » a été développée par Chandrasekhar et son école.

La raison invoquée à l'appui de cette hypothèse est la suivante : la matière interstellaire possède une très faible densité. Il peut y avoir de très grands courants et il n'y a aucune force capable de contrebalancer la force de Lorentz; elle doit donc s'annuler, ce qui entraîne qu'en tous points les champs et les courants doivent être colinéaires.

Nous pensons que cette hypothèse n'est pas nécessaire si l'on considère des régions ionisées telles que les régions dites H II. En effet, cette force antagoniste existe, c'est le gradient de pression qui s'établit automatiquement dès qu'un courant apparaît en présence d'un champ magnétique.

Soit un champ H et une densité de courant J que nous supposerons perpendiculaires entre eux et situés dans un plan horizontal. La force de Lorentz est portée par l'axe vertical Oz et vaut $F = J \wedge H$.

Nous avons, d'autre part, l'équation de Maxwell rot $H = 4\pi J$ qui, avec la configuration indiquée, se réduit à $dH/dZ = 4\pi J$. D'où

$$F = J \wedge H = \frac{1}{4\pi}\frac{dH}{dZ}H.$$

Pour écrire l'équilibre d'une tranche de gaz de hauteur dz nous égalerons cette force au gradient de la pression cinétique $-(dp/dZ)$, on trouve $p + (H^2/8\pi) = \text{Cte}$. Équation bien connue qui exprime que la somme de la pression magnétique et de la pression cinétique est constante.

Valeurs numériques. — On peut se demander si, pour une densité de courant élevée, les conditions réalisées dans la matière interstellaire, en particulier la faible densité du gaz, permettent à cet équilibre de se réaliser. Or on admet habituellement que les champs qui règnent dans l'espace interstellaire sont de l'ordre de 10^{-6} gauss.

Dans les régions très ionisées (régions H II) on a une température de l'ordre de 10 000°K et le nombre des particules ionisées par centimètre cube est de l'ordre de 1.

Comparons dans ces conditions :

la pression magnétique : $p = H^2/8\pi = 10^{-12}/8\pi$ C. G. S.;

la pression cinétique : $nkT \simeq 10^{-12}$.

On ne peut qu'être frappé par l'analogie des ordres de grandeur. Dans certaines nébuleuses, des champs de l'ordre de 10^{-5} sont signalés, mais on trouve aussi des densités de 100 à 1000 particules/cm^3.

Mécanisme physique de l'équilibre. — Supposons qu'en un point où règne un champ H il y ait une densité de courant J. Sous l'effet de la force F, l'ensemble de la masse gazeuse va prendre un mouvement dans le sens de la force, par exemple le sens $Z > 0$.

La couche où règne le courant va jouer le rôle d'un piston qui comprimera les régions $Z > 0$ tandis qu'une dépression s'établira de l'autre côté.

Le mouvement s'arrêtera quand la différence des pressions équilibrera exactement la force de Lorentz, c'est-à-dire quand seront réalisées les conditions dont nous venons d'écrire les équations.

Ce gradient de pression s'accompagne nécessairement d'un gradient du champ magnétique. En effet, nous avons à l'équilibre

$$4\pi \frac{dp}{dZ} = -H \frac{dH}{dZ}.$$

Le champ magnétique diminue du côté où la pression gazeuse s'accroît et *vice versa.*

Conditions aux limites. — Appliquant l'équation $p + (H^2/8\pi) = \text{Cte}$ aux limites de la région ionisée, on peut imaginer l'équilibre auquel nous faisions allusion dans une publication récente ([2]).

A l'extérieur de la région ionisée règne le champ H_0 dans un milieu pratiquement vide. A l'intérieur la pression gazeuse prend la valeur nkT et le champ la valeur H_i. A l'intersurface s'établissent des courants, en gros parallèles au plan de séparation, associés à un gradient de pression et de champ magnétique.

Le gradient de pression est celui qui fait passer la pression de la valeur nkT à l'intérieur à la valeur zéro à l'extérieur du nuage. Le gradient de champ est celui qui fait passer le champ de la valeur H_0 à l'extérieur à la valeur plus faible H_i à l'intérieur.

La valeur de H_i sera donnée par $p + (H_i^2/8\pi) = H_0^2/8\pi$.

En particulier, avec les valeurs numériques données ci-dessus, on peut concevoir que le champ s'annule vers l'intérieur : en effet, p étant du même ordre de grandeur que H_0^2, H_i doit être très faible, voire nul. Nous retrouvons, à partir de considérations très différentes, le résultat indiqué dans ([2]).

Conditions dans la masse gazeuse. — L'hypothèse des champs « force-free » ne s'applique pas aux limites de la masse ionisée mais au sein de la masse gazeuse.

Or les équations d'équilibre que nous avons rappelées ci-dessus sont

valables aussi bien au sein du gaz qu'en surface. En particulier, l'apparition d'un courant en présence d'un champ magnétique occasionne nécessairement l'apparition d'un gradient de pression, donc d'une force antagoniste à la force de Lorentz. Le courant crée donc une « intersurface » au sein de la masse gazeuse, séparant des régions de densités différentes.

Même si la densité et le champ sont très faibles, les gradients de ces deux grandeurs peuvent prendre des valeurs quelconques, qui seront d'autant plus élevées que les densités de courant seront plus grandes.

Remarquons que l'effet du courant est précisément de diminuer le champ du côté où se fait le mouvement, donc de diminuer la force de Lorentz de ce côté. C'est l'effet général de l'induction de s'opposer à la cause qui lui donne naissance.

En conclusion, l'hypothèse des champs « force-free », parallèles aux courants, ne paraît pas indispensable pour expliquer l'équilibre d'une région ionisée du type H II.

Elle paraît, en outre, difficilement réalisable : aucune force ne tend à rendre les courants parallèles aux champs et les champs créés par les courants sont toujours perpendiculaires aux courants.

Ces conclusions ne sont d'ailleurs nullement opposées au point de vue des promoteurs de la théorie des champs « force-free ». Lüst et Schlüter précisent qu'elle a son domaine d'application dans les régions où l'énergie magnétique est beaucoup plus élevée que l'énergie cinétique, par exemple au voisinage d'étoiles magnétiques.

Cette restriction semble avoir été perdue de vue dans les études qui ont été consacrées ultérieurement à ce type de champs. C'est pourquoi nous avons cru utile de le rappeler et de le préciser par un exemple numérique. Nous avons également retrouvé, par une voie nouvelle, les résultats indiqués dans une publication récente sur les milieux ionisés de la matière interstellaire.

(*) Séance du 20 avril 1959.

(1) R. Lüst et A. Schlüter, *Z. Astrophys.*, 34, 1954, p. 263.

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 650.

RELATIVITÉ. — *Fluides chargés de conductivité infinie.*
Note (*) de Mme **Yvonne Fourès-Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

Représentation du tenseur de Maxwell en coordonnées quelconques à l'aide des vecteurs quadridimensionnels champ électrique et champ magnétique. Équations des chocs, détermination des fronts d'onde et des vitesses de propagation dans les fluides de conductivité infinie.

1. Soit $\vec{u}$ le vecteur vitesse relativiste d'un fluide chargé sans induction ($\varepsilon\mu = 1$). Définissons avec Pham Mau Quan les vecteurs à quatre dimensions champ électrique $\vec{e}$ et champ magnétique $\vec{h}$ par leurs composantes

$$e_\beta = F_{\alpha\beta} u^\alpha, \qquad h_\beta = F^*_{\alpha\beta} u^\alpha,$$

où $F_{\alpha\beta}$ est le tenseur antisymétrique champ électromagnétique et $F^*_{\alpha\beta}$ son tenseur adjoint par rapport à la métrique d'espace-temps :

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \qquad (g_{00} > 0,\ g_{ij} x_i x_j \text{ défini} < 0).$$

Les vecteurs $\vec{e}$ et $\vec{h}$ sont perpendiculaires à $\vec{u}$ dans la métrique ds^2 ($h^\alpha u_\alpha = 0$, $e^\alpha u_\alpha = 0$).

Je montre que le tenseur de Maxwell s'exprime en fonction des vecteurs $\vec{e}$, $\vec{h}$, $\vec{u}$ par la formule suivante :

$$\tau_{\alpha\beta} = \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}\right)(|e|^2 + |h|^2) - h_\alpha h_\beta - e_\alpha e_\beta + P_{\alpha\beta},$$

où l'on a posé

$$|e|^2 = -e^\lambda e_\lambda, \qquad |h|^2 = -h^\lambda h_\lambda,$$
$$P_{\alpha\beta} = v_\alpha u_\beta + v_\beta u_\alpha, \qquad v_\lambda = \eta_{\lambda\mu\nu\rho}\, e^\mu h^\nu u^\rho,$$

où $\eta_{\lambda\mu\nu\rho}$ est le tenseur antisymétrique définissant la forme élément de volume : v_λ est le vecteur de Poynting à quatre dimensions.

Je proposerai de prendre pour tenseur de Maxwell dans un corps diélectrique et magnétique parfait de permittivité ε et perméabilité μ le tenseur symétrique suivant :

$$\tau_{\alpha\beta} = \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}\right)(\varepsilon |e|^2 + \mu |h|^2) - \varepsilon e_\alpha e_\beta - \mu h_\alpha h_\beta + P_{\alpha\beta}.$$

Ce tenseur s'exprime en fonction des deux tenseurs antisymétriques champ électrique-induction magnétique $H_{\alpha\beta}$ et champ magnétique-induction électrique [*cf.* leur définition dans ([2]) et ([3])] par la formule

$$\tau_{\alpha\beta} = M_{\alpha\beta} + u_\alpha u^\lambda\, \partial^{\rho\sigma}_{\beta\lambda} M_{\rho\sigma}, \qquad M_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g_{\alpha\beta}(H^{\rho\sigma} H_{\rho\sigma}) - G_{\rho\alpha} H^\rho_\beta.$$

2. Les *équations de Maxwell* s'écrivent (γ, densité de charge; σ, conductivité) :

$$\nabla_\alpha H^{\star\alpha\beta} = 0, \tag{3}$$

$$\nabla_\alpha G^{\alpha\beta} = \gamma u^\beta + \sigma e^\beta. \tag{4}$$

Quand la conductivité σ est infinie les équations (4) sont à remplacer par $e^\beta = 0$ et l'on a $H^{\star\alpha\beta} = h^\beta u^\alpha - h^\alpha u^\beta$. Les équations (3) s'écrivent donc

$$\nabla_\alpha H^{\star\alpha\beta} \equiv \nabla_\alpha (h^\beta u^\alpha - h^\alpha u^\beta) = 0. \tag{5}$$

3. Un *fluide parfait* de densité ρ, pression p et conductivité infinie a pour tenseur d'impulsion énergie :

$$T_{\alpha\beta} = (\rho + p) u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} + \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}\right) \mu |h|^2 - \mu h_\alpha h_\beta.$$

Les discontinuités de ρ, p, $\vec{h}$, $\vec{u}$ à la traversée d'une hypersurface S (onde de choc) de normale $\vec{n}$ vérifient (on désigne par A_- et A_+ les valeurs de A de part et d'autre de S, et $[A] = A_+ - A_-$) :

$$n_\alpha [h^\beta u^\alpha - h^\alpha u^\beta] = 0, \tag{6}$$

$$n_\alpha [T^{\alpha\beta}] = 0. \tag{7}$$

4. Prenons en un point x de S (orientée dans le temps) un repère orthonormé d'axes $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ normaux respectivement à S et à l'hyperplan $\vec{e}_1$, $\vec{h}$, $\vec{u}$, d'axes $\vec{e}_3$ dans le 2-plan $\vec{h}_-$, $\vec{u}_-$. Si :

$$(\vec{u}_-, \vec{n})^2 > \frac{(\vec{h}_-, \vec{n})^2}{|h|^2}, \tag{8}$$

$\vec{e}_3$ est spatial.

Dans ce repère ([7]), on a $n_\alpha = \delta^1_\alpha$, $u^2 = h^2 = 0$, $u^0 = ku^1$, $h^0_- = kh^1_-$, et les équations (6) s'écrivent

$$[h^\beta u^1 - h^1 u^\beta] = 0. \tag{9}$$

D'où, pour le flux sortant :

$$h^2_+ u^1_+ - h^1_+ u^2_+ = 0, \tag{10}$$

$$h^0_+ u^1_+ - h^1_+ u^0_+ = 0, \qquad \text{donc} \quad h^0_+ = k_+ h^1_+, \qquad u^0_+ = k_+ u^1_+. \tag{11}$$

Les équations (7) donnent, d'autre part

$$\left[(\rho + p) u^1 u^\beta - p g^{1\beta} + \left(u^1 u^\beta - \frac{1}{2} g^{1\beta}\right) \mu |h|^2 - \mu h^1 h^\beta\right] = 0. \tag{12}$$

On déduit de (10) et (12) (avec $\beta = 2$), $u^2_+ = h^2_+ = 0$: le 2-plan $\vec{u}_+$, $\vec{h}_+$ coïncide avec le 2-plan $\vec{u}_-$, $\vec{h}_-$ si

$$(\rho + p + \mu |h|^2)(u^1)^2 - \mu (h^1)^2 \neq 0.$$

Les discontinuités restant à déterminer $[k]$, $[u^1]$, $[h^1]$, $[p]$ le sont par les équations (9) ($\beta = 3$) et (12) ($\beta = 1$, 0 ou 3) :

$$[h^3 u^1 - h^1 u^3] = \left[\frac{h^1}{u^3}\right] = 0,$$

$$[(\rho + p)(u^1)^2 + p] + \frac{1}{2}\mu\left(\frac{h^1}{u^3}\right)^2 [k^2 + 1] = 0,$$

$$[k(\rho + p)(u^1)^2] + \mu\left(\frac{h^1}{u^3}\right)^2 [k] = 0,$$

$$[(\rho + p) u^1 u^3] = 0.$$

Compte tenu des égalités

$$(u^3)^2 = (k^2 - 1)(u^1)^2 - 1, \qquad h^3 = (k^2 - 1)\frac{h^1 u^1}{u^3}, \qquad k^2 - 1 = \frac{(h^1)^2}{(u^1)^2}|h|^2 - (h^1)^2.$$

Les chocs infiniment faibles, ou les équations du mouvement et l'équation de continuité

$$\nabla_\alpha(\rho u^\alpha - u^\alpha \partial_\alpha p) = 0$$

déterminent les fronts d'ondes qui sont en coordonnées quelconques, les hypersurfaces $f = \text{Cte}$, solutions des équations

$$\left(\frac{d\rho}{dp} - 1\right)(\rho + p)(u^\alpha \partial_\alpha f)^4 + \left(\rho + p + \mu|h|^2 \frac{d\rho}{dp}\right)(u^\alpha \partial_\alpha f)^2 g^{\alpha\beta} \partial_\alpha f \partial_\beta f,$$
$$- \mu(h^\alpha \partial_\alpha f)^2 g^{\alpha\beta} \partial_\alpha f \partial_\beta f = 0 \quad \text{et} \quad (\rho + p + \mu|h|^2)(u^\alpha \partial_\alpha f)^2 - \mu(h^\alpha \partial_\alpha f)^2 = 0.$$

Les vitesses de propagation de ces ondes sont, par rapport au repère propre

$$(v)^2 = \frac{\rho + p + \mu|h|^2 \dfrac{d\rho}{dp} + \mu(h_n)^2 \pm \left\{\left(\rho + p + \mu|h|^2 \dfrac{d\rho}{dp}\right)^2 - 4\mu(h_n)^2 \dfrac{d\rho}{dp}(\rho + p + \mu|h|^2)\right\}^{\frac{1}{2}}}{2\dfrac{d\rho}{dp}(\rho + p + \mu|h|^2)},$$

$$(v)^2 = \frac{\mu(h_n)^2}{\rho + p + \mu|h|^2},$$

où h_n est la composante de $\vec{h}$ suivant la direction de propagation.

Les vitesses trouvées coïncident avec les expressions données par H. Cabannes en Mécanique non relativiste quand on néglige p et $|h|$ devant ρ par rapport auquel ils sont d'ordre $1/c^2$.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) G. Darmois, *Mém. Sc. math.*, 1927.

(2) A. Lichnerowicz, *Les théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(3) Pham Mau Quan, *J. Rat. Mec.*, 5, n° 3, 1956.

(4) H. Cabannes, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1379 et Notes miméographiées, Laval University, 1957.

(5) Hoffmann et Teller, *Phys. Rev.*, 4, 1950.

(6) Y. Fourès-Bruhat, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1782.

(7) L'hypothèse de l'inégalité (8) n'est pas envisagée dans (5).

RELATIVITÉ. — *Quelques remarques sur la classification de Petrov. Étude du cas* 2. Note (*) de M. **Louis Bel**, présentée par M. Georges Darmois.

Nous signalons, dans les cas 2 et 3, l'existence d'un vecteur $\vec{l}$ isotrope tel que

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} l^{\alpha} l^{\lambda} = K l_{\beta} l_{\mu}, \qquad \overset{*}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu} l^{\alpha} l^{\lambda} = \overset{*}{K} l_{\beta} l_{\mu}.$$

Nous étudions les trajectoires de $\vec{l}$ dans le cas 2.

1. Soient $g_{\alpha\beta}\, dx^{\alpha}\, dx^{\beta}$ ($\alpha, \beta, \ldots = 0, 1, 2, 3$) [1] la métrique de l'espace-temps, $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ le tenseur de courbure, T_x l'espace vectoriel tangent en x, $T_x^{\wedge(2)}$ l'espace vectoriel des tenseurs antisymétriques. Si $\left[\vec{e}_{\alpha|}\right]$ [2] est un repère orthonormé de T_x, au sens de $g_{\alpha\beta}$, $E_{I|} = \vec{e}_{\alpha|} \wedge \vec{e}_{\beta|}$ ($I, J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) est un repère orthonormé de $T_x^{\wedge(2)}$ au sens de

$$G_{IJ} = E_I E_J = \frac{1}{2}\left(\vec{e}_{\alpha|} \wedge \vec{e}_{\beta|}\right)^{\rho\sigma}\left(\vec{e}_{\lambda|} \wedge \vec{e}_{\mu|}\right)_{\rho\sigma} = g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda}.$$

$T_x^{\wedge(2)}$ est ainsi muni d'une structure d'espace vectoriel pseudo-euclidien à trois carrés positifs et trois carrés négatifs. Nous poserons

$$E_{1|} = \vec{e}_{2} \wedge \vec{e}_{3|}, \qquad E_{2|} = \vec{e}_{3} \wedge \vec{e}_{1}, \qquad E_{3|} = \vec{e}_{1|} \wedge \vec{e}_{2|},$$
$$E_{4|} = \vec{e}_{1|} \wedge \vec{e}_{0|}, \qquad E_{5} = \vec{e}_{2|} \wedge \vec{e}_{0|}, \qquad E_{6} = \vec{e}_{3|} \wedge \vec{e}_{0|}$$

si $\left[\vec{e}_{\alpha|}\right]$ est orthonormé

$$G_{11} = G_{22} = G_{33} = 1, \qquad G_{44} = G_{55} = G_{66} = -1 \qquad G_{IJ} = 0 \quad \text{si} \quad I \neq J.$$

$R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ peut être considéré comme un tenseur symétrique du deuxième ordre de $T_x^{\wedge(2)}$. Nous le désignerons par H_{IJ}.

2. Petrov a démontré [3] que, pour $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$ ($R_{\alpha\beta} = g^{\rho\sigma} R_{\alpha\rho,\beta\sigma}$), il existe toujours un repère orthonormé tel que la matrice (H_{IJ}) prend une des trois formes suivantes :

$$(\text{C.1}) \qquad (H_{IJ}) = \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 & \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 & 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 & 0 & 0 & \beta_3 \\ \beta_1 & 0 & 0 & -\alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 & 0 & -\alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 & 0 & 0 & -\alpha_3 \end{bmatrix} \qquad (\Sigma\alpha_i = \lambda,\ \Sigma\beta_i = 0),$$

$$(\text{C.2}) \quad (H_{IJ}) = \begin{bmatrix} -2\alpha & 0 & 0 & -2\beta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + \frac{\lambda}{2} - \sigma & 0 & 0 & \beta & \sigma \\ 0 & 0 & \alpha + \frac{\lambda}{2} + \sigma & 0 & \sigma & \beta \\ -2\beta & 0 & 0 & 2\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \sigma & 0 & -\alpha - \frac{\lambda}{2} + \sigma & 0 \\ 0 & \sigma & \beta & 0 & 0 & \alpha \quad \frac{\lambda}{2} \quad \sigma \end{bmatrix},$$

$$\text{(C.3)} \qquad (\mathrm{H}_{\mathrm{IJ}}) = \begin{bmatrix} \frac{\lambda}{3} & -\sigma & 0 & 0 & 0 & \sigma \\ -\sigma & \frac{\lambda}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\lambda}{3} & \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma & -\frac{\lambda}{3} & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma & -\frac{\lambda}{3} & 0 \\ \sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\lambda}{3} \end{bmatrix},$$

Considérons le tenseur

$$\overset{*}{\mathrm{R}}_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta\rho\sigma}\mathrm{R}^{\rho\sigma}{}_{,\lambda\mu} \qquad (\eta \text{ tenseur élément de volume})$$

On vérifie facilement que pour (C.2) et (C.3) le vecteur isotrope

$$\vec{l} = h(\vec{e}_0 + \vec{e}_1) \qquad (h, \text{ constante arbitraire})$$

satisfait les relations

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}\, l^\alpha l^\lambda = \mathrm{K}\, l_\beta l_\mu, \qquad \overset{*}{\mathrm{R}}_{\alpha\beta,\lambda\mu}\, l^\alpha l^\lambda = \overset{*}{\mathrm{K}}\, l_\beta l_\mu,$$

K et $\overset{*}{\mathrm{K}}$ sont deux scalaires $\left[\mathrm{K} = 2\alpha,\ \overset{*}{\mathrm{K}} = 2\beta\right.$ pour (C.2), $\mathrm{K} = \lambda/3$, $\overset{*}{\mathrm{K}} = 0$ pour $\left.(\text{C.3})\right]$. Dans une Note précédente [4] nous avons défini un tenseur T du quatrième ordre ayant les symétries $\mathrm{T}_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \mathrm{T}_{\beta\alpha,\lambda\mu} = \mathrm{T}_{\alpha\beta,\mu\lambda} = \mathrm{T}_{\lambda\mu,\alpha\beta}$. Ce tenseur, quand $\mathrm{R}_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$, a la forme

$$\mathrm{T}_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \mathrm{R}_\alpha{}^\rho{}_{,\lambda}{}^\sigma \mathrm{R}_{\beta\rho,\mu\sigma} + \mathrm{R}_\alpha{}^\rho{}_{,\mu}{}^\sigma \mathrm{R}_{\beta\rho,\lambda\sigma} + \overset{*}{\mathrm{R}}_\alpha{}^\rho{}_{,\lambda}{}^\sigma \overset{*}{\mathrm{R}}_{\beta\rho,\mu\sigma} + \overset{*}{\mathrm{R}}_\alpha{}^\rho{}_{,\mu}{}^\sigma \overset{*}{\mathrm{R}}_{\beta\rho,\lambda\sigma}.$$

De (1) il vient $\mathrm{T}_{\alpha\beta,\lambda\mu} l^\beta l^\lambda l^\mu = 0$. Pour (C.1) $\vec{e}_{0|}$ est tel que [5]

$$\mathrm{T}_{\alpha\beta,\lambda\mu}\, e^\beta_{0|}\, e^\lambda_{0|}\, e^\mu_{0|} = a e_{0|\alpha}.$$

3. Considérons le cas 2. $\left[\vec{e}_{\alpha|}\right]$ étant le repère orthonormé pour lequel la matrice $(\mathrm{H}_{\mathrm{IJ}})$ prend la forme indiquée ci-dessus, on montre aisément que $\mathrm{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ admet la réduction

$$\text{(2)} \qquad \mathrm{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \left(\alpha + \frac{\lambda}{2}\right)(g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu}g_{\beta\lambda}) - \beta\eta_{\alpha\beta\lambda\mu} + \mathrm{K}_{\alpha\beta,\lambda\mu}$$
$$\left(3\alpha + \frac{\lambda}{2}\right)\left(\mathrm{F}_{\alpha\beta}\mathrm{F}_{\lambda\mu} - \overset{*}{\mathrm{F}}_{\alpha\beta}\overset{*}{\mathrm{F}}_{\lambda\mu}\right) + 3\beta\left(\mathrm{F}_{\alpha\beta}\overset{*}{\mathrm{F}}_{\lambda\mu} + \overset{*}{\mathrm{F}}_{\alpha\beta}\mathrm{F}_{\lambda\mu}\right),$$

où

$$\text{(3)} \qquad \mathrm{F} = \vec{e}_{2|} \wedge \vec{e}_{3|}, \qquad \overset{*}{\mathrm{F}} = \vec{e}_{1|} \wedge \vec{e}_{0|}$$

et $\mathrm{K}_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ est tel que

$$\text{(4)} \qquad \mathrm{K}_{\alpha\beta,\lambda\mu} = -\mathrm{K}_{\beta\alpha,\lambda\mu} = -\mathrm{K}_{\alpha\beta,\mu\lambda} = \mathrm{K}_{\lambda\mu,\alpha\beta}, \qquad \mathrm{K}_{\alpha\beta,\lambda\mu}\, l^\alpha = 0, \qquad \overset{*}{\mathrm{K}}_{\alpha\beta,\lambda\mu}\, l^\alpha = 0.$$

Supposons qu'il en est ainsi en tout point d'un domaine D. De (1) il vient

(5) $$\nabla_\beta (R_\alpha{}^\beta{}_{,\lambda\mu} l^\alpha l^\lambda) = \nabla_\beta (2\alpha l^\beta l_\mu).$$

Mais, puisque $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$:

(6) $$\nabla_\beta R_\alpha{}^\beta{}_{,\lambda\mu} = 0,$$

(5) peut donc s'écrire

(7) $$R_\alpha{}^\beta{}_{,\lambda\mu} (l^\alpha \nabla_\beta l^\lambda + l^\lambda \nabla_\beta l^\alpha) = 2\alpha t_\mu + l_\mu \nabla_\beta (2\alpha l^\beta)$$

où $\vec{t}$ est le vecteur orthogonal à $\vec{l}$ de composantes $t_\mu = l^\beta \nabla_\beta l_\mu$. En multipliant (7) successivement par $e^\mu_{2|}$ et $e^\mu_{3|}$ il vient, compte tenu de (2), (3) et (4)

(8) $$\left(3\alpha + \frac{\lambda}{2}\right) \vec{e}_{3|} . \vec{t} - 3\beta\, \vec{e}_{2|} . \vec{t} = 0 \qquad 3\beta\, \vec{e}_{3|} . \vec{t} + \left(3\alpha + \frac{\lambda}{2}\right) \vec{e}_{2|} . \vec{t} = 0.$$

Ainsi, si $[3\alpha + (\lambda/2)]^2 + 9\beta^2 \neq 0$, la seule solution de (8) est $\vec{e}_{3|} . \vec{t} = \vec{e}_{2|} . \vec{t} = 0$. $\vec{t}$ étant orthogonal à $\vec{e}_{2|}$, $\vec{e}_{3|}$ et $\vec{l}$ est, donc, nécessairement colinéaire à $\vec{l}$. C'est-à-dire : $l^\beta \nabla_\beta l_\mu = a l_\mu$.

Les trajectoires de $\vec{l}$ *sont des géodésiques isotropes de la métrique.*

Si $3\alpha + (\lambda/2) = \beta = 0$, (2) devient

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{\lambda}{3} (g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda}) + K_{\alpha\beta,\lambda\mu}.$$

Or, $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ satisfaisant aux identités de Bianchi et le premier terme du deuxième membre étant à dérivée covariante nulle, on a

$$\underset{\gamma,\alpha,\beta}{S} \nabla_\gamma K_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0.$$

Dans ces conditions le résultat précédent reste valable en vertu d'une démonstration de Lichnerowicz [6].

Enfin, si $K_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0$, on a

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{\lambda}{3} (g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} - g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda}), \qquad \overset{*}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{\lambda}{3} \eta_{\alpha\beta\lambda\mu}.$$

Par conséquent, *quel que soit* $\vec{l}$, isotrope, on a

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} l^\alpha l^\lambda = -\frac{\lambda}{3} l_\beta l_\mu \qquad \overset{*}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu} l^\alpha l^\lambda = 0.$$

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) x^0, variable temporelle. Signature de la métrique : + — — —.

(2) Le trait vertical placé à droite d'un indice signifie qu'il s'agit d'un indice de numération et non d'un indice tensoriel.

(3) Petrov, *Sc. Not. kazan State Univ.*, 114, 1954, p. 55.

(4) Bel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1297.

(5) Bel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1094 et 2096.

(6) Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3015.

FLUORESCENCE. — *Extension de la technique de microscopie par balayage à l'observation de substances fluorescentes.* Note (*) de MM. **René Bernard**, **François Davoine** et **Pierre Pinard**, présentée par M. André Léauté.

Un procédé nouveau, dérivé du principe général de microscopie par balayage, permet, par une analyse ponctuelle, d'étudier la répartition de l'émission lumineuse de substances excitées par impact électronique et de faire une image de leur surface.

La microscopie par balayage consiste en une analyse point par point de l'émission électronique secondaire d'un échantillon, cette émission

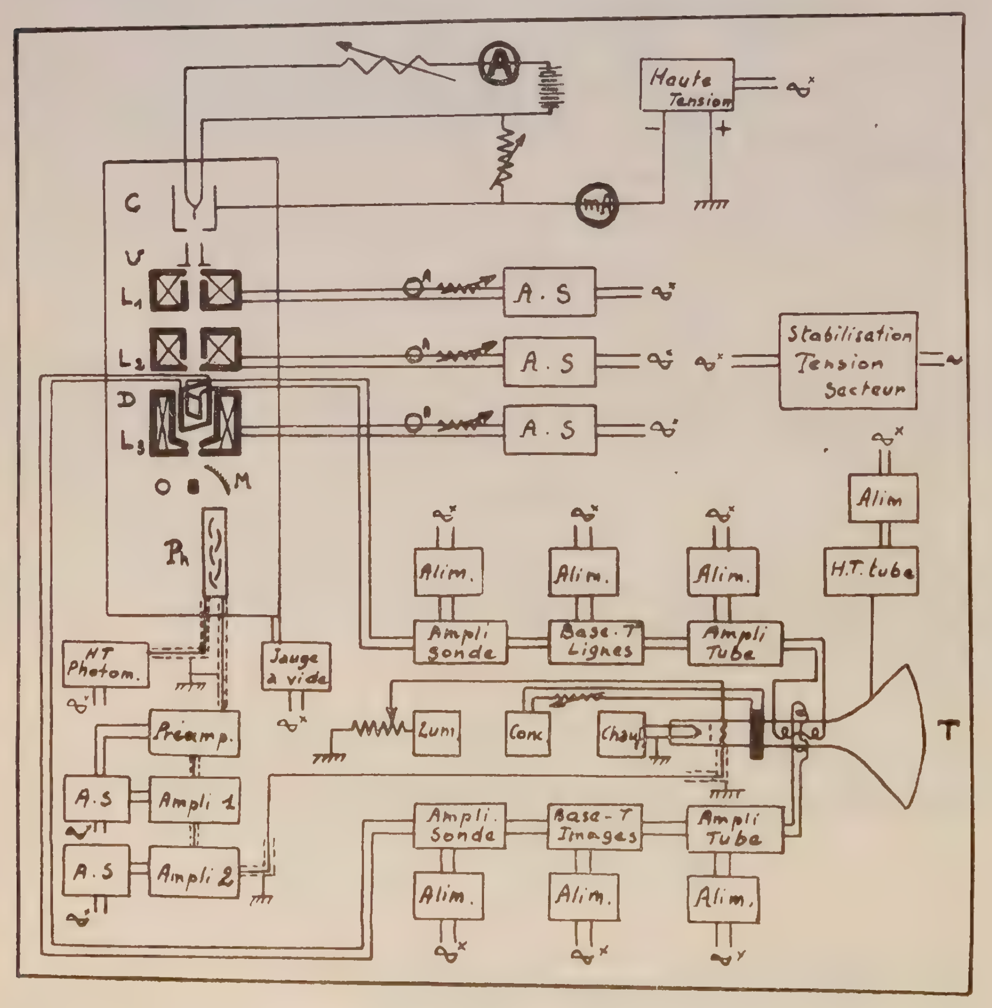


Fig. 1. — Schéma électronique.

secondaire étant recueillie, puis utilisée après amplification pour restituer, sur l'écran d'un tube cathodique, une image agrandie de la surface observée ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). Nous avons imaginé une variante de cette méthode,

variante dans laquelle le spot électronique analyseur, animé d'un mouvement de balayage, est utilisé pour produire, non plus une émission électronique secondaire, mais l'émission lumineuse locale d'un objet doté de cathodoluminescence.

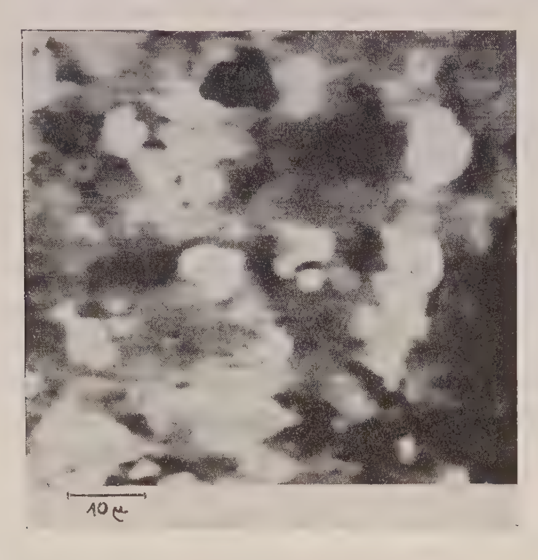


Fig. 2. — Dépôt de ZnS.



Fig. 3. — Dépôt de WO_4Ca.

Un canon à électrons C (*fig.* 1), muni de trois lentilles magnétiques réductrices L_1, L_2, L_3, produit un spot électronique fin à la surface de l'objet luminescent O. Des bobines de déflexion D assurent le balayage, en lignes et images, d'une surface d'environ 0,1 mm^2. Ce balayage est synchronisé avec le mouvement du faisceau d'un tube cathodique T. L'émission lumineuse de l'objet est, à chaque instant, renvoyée au moyen

d'un miroir concave M sur la photocathode d'un photomultiplicateur d'électrons Ph. Le courant issu de ce dernier sert, après amplification, à moduler le tube cathodique T.

Nous avons commencé à mettre cette technique en œuvre avec des électrons incidents de faible énergie (5 000 eV maximum). A titre d'exemple, les figures 2 et 3 ont trait à des dépôts de sulfure de zinc et de tungstate de calcium.

Le pouvoir séparateur de ces images est surtout limité par la taille du spot analyseur. Dans l'état actuel de notre appareil, il se situe à environ 0,5 μ.

Les vitesses de balayage employées jusqu'ici étaient rapides (200 lignes par image, une image par seconde) et ont limité nos observations à des substances sans rémanence. En outre, le domaine de sensibilité de la photocathode du multiplicateur d'électrons nous a interdit l'examen de substances émettant des longueurs d'onde supérieures à 5 000 Å. Afin d'étendre le champ d'application de l'instrument, un nouvel appareil doté d'une vitesse d'analyse plus lente, d'un photomultiplicateur à sensibilité plus étendue et d'un canon à électrons plus rapides est en cours de construction.

Le but du dispositif ci-dessus décrit est d'étudier les modalités locales d'émission des substances luminescentes sous excitation électronique.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) VON ARDENNE, *Z. Phys.*, 109, 1938, p. 553.

(2) C. BRACHET, *Association technique maritime et aéronautique*, juin 1946.

(3) F. DAVOINE, *Thèse*, Lyon, 1958.

(4) R. BERNARD et F. DAVOINE, *Ann. Univ. Lyon*, 3e série B, 1957, p. 78-86.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la température sur les constantes de dissociation de l'arginine et sur celles de ses complexes avec différents métaux.* Note (*) de Mlle **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les constantes de dissociation de l'acide aminé ont été déterminées à 17, 25, 30, 35 et 40°. On calcule les variations d'enthalpie, d'énergie libre et d'entropie relatives à la dissociation des groupes —COOH et $—NH_3^+$. Dans le même domaine de température on détermine les constantes des complexes arginine-Me^{n+} où Me^{n+} = Ag^{+}, Cu^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Mn^{++}, Mg^{++}, Pb^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++}.

Des études de spectres d'absorption des mélanges arginine-Me^{n+} ont montré que, seule, la partie qui dérive de l'ornithine dans l'arginine est responsable de la complexion avec un ion métallique Me^{n+}, c'est pourquoi nous exposerons seulement les résultats relatifs aux groupes —COOH et $—NH_3^+$ de cette partie.

Les courbes de titrages de l'arginine par HCl obtenues à différentes températures ont permis de déterminer ses constantes de dissociation qui sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I.

Valeurs des constantes de dissociation des groupes —COOH et $—NH_3^+$ de l'arginine à diverses températures.

	17°.	25°.	30°.	35°.	40°.
$pK'_A(NH_3^+)$	9,27	9,05	8,92	8,80	8,67
$pK'_B(COOH)$	1,98	1,97₅	1,97	1,97	1,96₅

La connaissance des constantes de dissociation à plusieurs températures permet le calcul des variations d'enthalpie ΔH_0, d'énergie libre ΔG_0 et d'entropie ΔS_0 relatives à la dissociation des groupes —COOH et $—NH_3^+$; ces valeurs sont consignées dans le tableau II.

Tableau II.

Variations d'entropie, d'enthalpie et d'énergie libre relatives à la dissociation des groupes —COOH et $—NH_3^+$ de l'arginine.

	ΔH_0 (kcal).	ΔG_0 (kcal).	ΔS_0 (cal.mole⁻¹.deg⁻¹).
$^+H_3N—R—COO^- \rightleftharpoons H_2N—R—COO^- + H^+$	11,00	12,35	—4,5
$^+H_3N—R—COOH \rightleftharpoons {}^+H_3N—R—COO^- + H^+$	0,40	2,69	—7,7

Notons que ces valeurs sont très voisines de celles obtenues pour le glycocolle (1) et la méthionine (2).

L'influence de la température sur les constantes de dissociation de l'arginine ayant été évaluée, on peut alors faire l'étude des complexes formés entre l'arginine et différents ions métalliques en employant la même méthode que précédemment (3). Les valeurs des constantes de formation à différentes températures des complexes étudiés sont groupées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Valeurs des constantes de formation de plusieurs complexes arginine-Me^{n+} à différentes températures.

		17°.	25°.	30°.	35°.	40°.
Ag^{+}	$\log k'_1$	4,12	–	–	–	–
	$\log k'_2$	3,95	–	–	–	–
Cu^{++}	$\log k'_1$	7,53	7,34	7,23	7,12	7,02
	$\log k'_2$	6,54	6,42	6,32	6,23	6,15
Cd^{++}	$\log k'_1$	3,31	3,27	3,25	3,22	3,19
	$\log k'_2$	3,30	3,18	3,11	3,03	2,96
Zn^{++}	$\log k'_1$	4,20	4,19	4,17	4,16	4,14
	$\log k'_2$	3,99	3,93	3,89	3,84	3,81
Mn^{++}	$\log k'_1$	–	–	–	2,64	2,60
	$\log k'_2$	–	–	–	1,94	1,90
Mg^{++} :	$\log k'_1$	–	1,30	–	–	–
Pb^{++}	$\log k'_1$	4,65	–	–	4,06	3,89
	$\log k'_2$	4,03	–	–	3,36	3,19
Co^{++}	$\log k'_1$	3,79	–	3,73	3,70	3,68
	$\log k'_2$	3,10	–	–	–	2,95
	$\log k'_3$	2,10	–	–	–	2,00
Ni^{++}	$\log k'_1$	4,98	4,92	4,86	4,83	4,77
	$\log k'_2$	4,32	4,20	4,14	4,10	4,04
	$\log k'_3$	3,21	3,08	3,03	2,93	0,85
Fe^{++} :	$\log k'_1$	3,29	2,86	–	–	–
Fe^{+++}	$\log k'_1$	–	7,67	–	–	–
	$\log k'_2$	–	7,52	–	–	–
Al^{+++}	$\log k'_1$	6,67	6,63	–	–	–
	$\log k'_2$	6,38	6,23	–	–	–

L'examen du tableau III permet d'établir un ordre de préférence de l'arginine pour les ions métalliques qui est le suivant :

$$Fe^{+++} > Cu^{++} > Al^{+++} > Ni^{++} > Pb^{++} > Zn^{++} > Ag^{+} > Co^{++} > Cd^{++} > Fe^{++} > Mn^{++} > Mg^{++}.$$

Maley et Mellor (⁴) trouvaient pour des acides aminés comme le glycocolle l'ordre ci-dessous :

$$Cu^{++} > Ni^{++} > Pb^{++} > Zn^{++} > Co^{++} > Cd^{++} > Fe^{++} > Mn^{++} > Mg^{++}$$

en bon accord, par conséquent, avec celui établi pour l'arginine.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) B. B. OWEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 24; E. J. COHN et J. EDSALL; *Proteins amino acids and peptides as ions and dipolar ions*, Reinhold Pub., 1948, p. 80.

(2) S. PELLETIER et M. QUINTIN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 894.

(3) S. PELLETIER, J. CURCHOD et M. QUINTIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1868.

(4) L. E. MALEY et D. P. MELLOR, *Austr. J. Sc. Res.*, A, 2, n° 4, 1949, p. 578.

(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence sur le spectre infrarouge de l'addition d'accepteurs électroniques aux cétones et aux halogénures d'acides.* Note (*) de M. **Bernard Susz**, transmise par M. Émile Briner.

La formation de composés d'addition des cétones et des halogénures d'acide avec des accepteurs électroniques (acides de Lewis), provoque des déplacements intramoléculaires des charges négatives du donneur qui ont une influence considérable sur le spectre de vibration. Mais c'est avant tout la fréquence de valence $\nu(C=O)$ associée à la liaison carbonyle qui est perturbée et qui permet une interprétation directe.

Qu'on parte de cétones aliphatiques ou aromatiques, l'addition de l'accepteur abaisse fortement cette fréquence. Le tableau suivant indique les déplacements ($-\Delta\nu$ cm^{-1}) que nous avons mesurés avec divers collaborateurs [(1) à (5)] ainsi que deux valeurs (*) récemment publiées par Terenin (6).

Accepteur.	Acétone.	Dipropylcétone.	Acétophénone.	Benzophénone.
$HgCl_2$	–	–	18	–
$ZnCl_2$	–	–	47	–
BF_3	70	70	107	112
$TiCl_4$	–	–	118	144
$SnCl_4$	75 (*)	–	–	–
$AlCl_3$	–	–	120	122
$FeCl_3$	–	–	130	145
$AlBr_3$	85 (*)	–	130	142

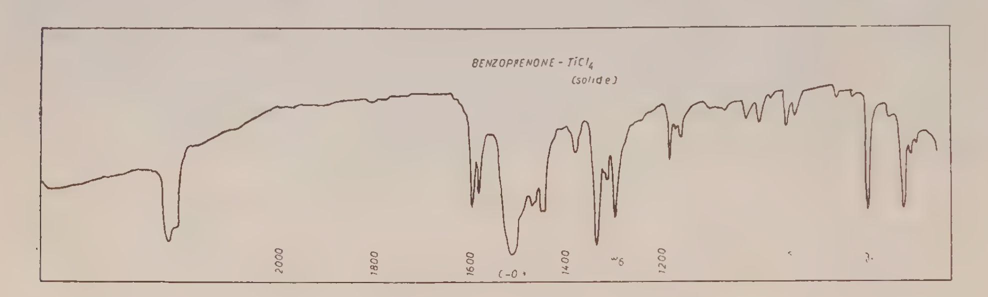
Pour une même cétone, l'abaissement est donc d'autant plus marqué que l'accepteur est plus actif au cours de la synthèse cétonique de Friedel et Crafts. Étudiés à l'état solide, les composés cités sont pour la plupart peu solubles dans les dissolvants non polaires. Avec P. Chalandon (4), nous avons cependant obtenu le spectre d'absorption en milieu benzénique des complexes de l'acétophénone uni à BF_3, $FeCl_3$ et $AlCl_3$: les fréquences sont presque les mêmes qu'à l'état cristallisé, ce qui prouve que de tels composés peuvent exister aussi en solution et se former au cours de la synthèse cétonique.

Dans le spectre infrarouge du composé benzophénone-$TiCl_4$, déterminé avec A. Lachavanne (5) et reproduit ci-dessous, on constate bien que $\nu(C=O) = 1657$ cm^{-1} est absent, mais remplacé par une forte bande $\nu(C=O)$ perturbé, située vers 1513 cm^{-1}. Le groupe carbonyle fixe donc l'accepteur par une liaison de coordination formée grâce à l'une des paires libres de l'atome d'oxygène. Cette manière de voir est confirmée par l'étude du moment de dipôle du dipropylcétone-BF_3, que nous avons mesuré en solution benzénique, car le spectre d'absorption nous a certifié son existence dans ce dissolvant. Ce moment, égal à 6,6 D, est de 4,0 D supérieur à celui de la cétone, ce qui correspond bien à l'addition de BF_3

par liaison dative, en tenant compte de la valeur probable de l'angle formé par les liaisons CO et OB.

Puisque les cétones aromatiques présentent des abaissements plus marqués que les cétones aliphatiques, le renforcement de la mobilité électronique par conjugaison joue un rôle dans la formation du complexe et $\Delta\nu$ se trouve en rapport avec le déplacement des charges négatives.

Le calcul des constantes de force du composé d'addition ne semble guère possible : la symétrie maximum n'est que C_s et la valeur correcte de l'angle des liaisons CO et O-métal est inconnue. En comparant les fréquences expérimentales avec celles que livre un modèle très simplifié de l'acétone-BF_3, il paraît bien que k_{CO} doit diminuer dans le composé d'addition,



ainsi que l'ordre de la liaison carbonyle. Les déplacements observés de ν (CO) sont de même sens que ceux que provoque la substitution en position para de groupes nucléophiles sur l'acétophénone, mais beaucoup plus importants. Dans les deux cas, un afflux de charge négative est dirigé vers l'oxygène cétonique. Kainer et Otting [7] ont constaté un effet semblable pour les complexes du type chloranile-tétraméthyle-*p*-phénylènediamine ($\Delta\nu$, environ — 150 cm^{-1}) et vont juqu'à proposer l'existence d'un anion carbonylé.

Il était alors intéressant de rechercher dans quelles circonstances la formation d'un composé d'addition peut exercer, sur la fréquence carbonyle une variation opposée, une élévation semblable à celles que provoquent la substitution en position para de groupes électrophiles sur l'acétophénone ou le remplacement de Cl par F dans un halogénure d'acide.

Avec J.-J. Wuhrmann [8], nous avons préparé les trois composés CH_3COF, BF_3, $CH_3COCl, AlCl_3$ et chlorure de mésitoyle-$AlCl_3$. La fréquence normale ν (C=O) disparaît de leurs spectres infrarouges. La formation de l'ion BF_4^- est certaine pour le premier, car ses fréquences caractéristiques sont clairement présentes. L'existence de $AlCl_4^-$ semble bien assurée pour les deux autres par la fréquence 500 cm^{-1}, très proche de celle qui a été observée par Gerding et Houtgraaf [9] en effet Raman pour NOCl, $AlCl_3$. Des ions carboxonium sont donc formés parallèlement, dans ces composés solides, et leur spectre est caractérisé par une fréquence nouvelle, très intense : 2 300 pour l'acétylium et 2190 cm^{-1} pour le mésitoylium; ces

valeurs se situent dans le domaine des « triples liaisons » et traduisent une répartition électronique voisine de celle de l'oxyde de carbone (2140 cm^{-1}), avec une résonance tendant à déplacer les électrons de l'oxygène vers l'atome de carbone par rapport à la distribution des charges d'un halogénure d'acide et surtout d'une cétone.

D. Cook a récemment publié ([10]) les spectres d'absorption du mélange liquide CH_3COCl, $AlCl_3$ ainsi que de sa solution dans $C_6H_5NO_2$ et attribue également à la présence d'ions acétylium les fréquences 2 203 et 2 307 cm^{-1}; ces ions pourraient alors jouer un rôle dans la synthèse cétonique. Les composés d'addition de l'urée avec des sels métalliques, étudiés par Penland, Mizushima et coll. ([11]), présentent tantôt un abaissement de ν(CO) (avec $FeCl_3$, par exemple), tantôt une élévation (avec $PtCl_2$) et ces auteurs suggèrent que la liaison est « oxygène-métal » dans le premier cas et « azote-métal » dans le second.

Cet ensemble cohérent d'interprétations éclaire la constitution de ces composés. Les chlorures d'acides peuvent cependant subir aussi parfois un abaissement de ν(CO) par formation d'un composé d'addition par liaison dative. C'est ce qu'ont constaté Cooke, Herschmann et Susz ([2]) pour le chlorure de benzoyle, D. Cook ([10]) pour le complexe liquide de CH_3COCl et $AlCl_3$ et D. Cassimatis au cours d'essais préliminaires sur le composé de CH_3COCl avec $TiCl_4$.

(*) Séance du 27 avril 1959.

([1]) B. Susz et I. Cooke, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 1273.
([2]) I. Cooke, B. Susz et Ch. Herschmann, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 1280.
([3]) A.-M. Vuagnat et B. Susz, *Archives des Sciences*, 9, 1956, p. 325.
([4]) P. Chalandon et B. Susz, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 697 et 1332.
([5]) B. Susz et A. Lachavanne, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 634.
([6]) A. Terenin, W. Filimonow et D. Bystrow, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 181.
([7]) H. Kainer et W. Otting, *Chem. Berichte*, 88, 1955, p. 1921.
([8]) J.-J. Wuhrmann et B. Susz, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 722 et 971.
([9]) H. Gerding et V. Houtgraaf, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 72, 1953, p. 21.
([10]) D. Cook, *Canad. J. Chemistry*, 37, 1959, p. 48.
([11]) R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran et J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1575.

(*Laboratoire de Chimie physique, Université de Genève, Suisse.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réactivité des oxydes de la série du titane.* Note (*) de MM. **Pierre Turlier** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note [1], L. Eyraud, C. Eyraud et nous avons montré que la température de début de réaction entre le bioxyde de titane et le carbonate de baryum diminue quand augmente la surface de contact entre les réactifs. Pour ce faire, il suffit de malaxer le mélange des réactifs dans un broyeur à boulets, ce qui provoque un enrobage des cristaux de carbonate par les fragments de grains d'anatase. La température à laquelle cette réaction entre solides acquiert une vitesse mesurable peut ainsi être abaissée jusqu'à une valeur limite de 715°C environ, très proche de la température de Tammann du carbonate de baryum (733°). Depuis lors nous avons établi que la réaction entre l'anhydride titanique et le carbonate de strontium débute vers 700°, donc au voisinage de la température de Tammann de l'oxyde de titane (680°) qui est ici le réactif le plus réfractaire.

Il était intéressant de substituer à l'anatase les autres oxydes de la même série, zircone, oxyde d'hafnium et thorine, afin d'examiner les conditions dans lesquelles ces solides plus réfractaires que l'oxyde de titane (leurs températures de Tammann sont respectivement de 1221, 1270 et 1388°) commencent à déplacer le gaz carbonique du carbonate de baryum, seul carbonate alcalino-terreux non dissociable spontanément à des températures aussi élevées. Les mélanges de réactifs ont tous été malaxés pendant une vingtaine d'heures et les caractères essentiels des réactions mises en lumière par analyse thermique différentielle. Les quatre courbes de la figure reproduisent les enregistrements obtenus par cette technique et concernent, dans l'ordre de la numération, les réactions avec le carbonate de baryum de TiO_2, ZrO_2, HfO_2 et ThO_2. Dans ces expériences la vitesse de montée de température était de 10° par minute.

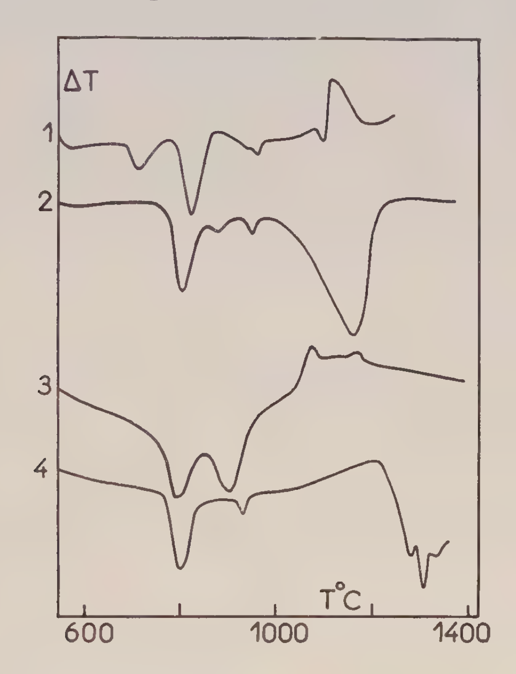
Sur toutes ces courbes s'observe à 810° la transformation structurale du carbonate de baryum γ en variété β et, sur les courbes 1, 2 et 4, la transformation de cette phase β en phase α. Les autres effets thermiques sont le fait de réactions chimiques [2].

La thorine ne réagit qu'à température très élevée. Le phénomène endothermique le plus net n'apparaît qu'à 1320° (courbe 4), soit 60 à 70° en dessous de la température de Tammann de cet oxyde très réfractaire. L'analyse radiocristalline révèle alors, dans le mélange soumis à l'analyse thermique, la présence d'une phase cubique de paramètre 4,484 Å. Il s'agit du thorate $BaThO_3$ déjà préparé et décrit par Hoffmann [3] qui indique pour paramètre 4,489 Å.

La zircone réagit à température plus basse, le phénomène endothermique le plus net se manifeste à 1170° (courbe 2), température encore

proche de la température de Tammann de ZrO_2 (1221°). Le produit de la réaction est le zirconate $BaZrO_3$. Ce composé possède la structure pérovskite idéale avec un paramètre de maille de 4,181 Å ([4]). Nos clichés de diffraction X correspondent à une substance de réseau cubique ayant pour paramètre 4,179 Å.

Par contre, le système HfO_2-$BaCO_3$ diffère nettement des trois précédents. Malgré la très grande ressemblance des oxydes HfO_2 et ZrO_2, le premier étant légèrement moins fusible que le second, l'analyse thermique différentielle révèle que la réaction débute ici beaucoup plus tôt,



et atteint sa vitesse maximum à 900°. A 1270°, la transformation est déjà achevée. Le produit formé est le hafnate $BaHfO_3$, composé cubique signalé par Pepinsky ([5]) qui donne pour paramètre de maille 4,173 Å. Nos diagrammes de diffraction nous donnent 4,169 Å.

Une réactivité aussi différente d'oxydes assez voisins pour être isomorphes, les rayons ioniques de Zr^{4+} et Hf^{4+} étant égaux à 5 % près ([6]), et de fusibilité comparable ne saurait être attribuée à des différences de caractères structuraux. Mais diffraction X et microscopie électronique nous ont révélé que la texture des échantillons de ZrO_2 et HfO_2 utilisés dans nos expériences diffère profondément. Alors que la zircone se présente sous forme d'aiguilles de quelques microns, l'oxyde d'hafnium est constitué d'amas de grains minuscules dont les dimensions individuelles sont de l'ordre de 100 Å. La réactivité anormale de l'oxyde d'hafnium peut logiquement être attribuée à cet état de division extrêmement poussé du réactif le plus réfractaire.

Il résulte des expériences résumées dans la présente Note et la précé-

dente que, dans tous les cas, sauf un, examinés ici, *la réaction entre solides n'acquiert une vitesse notable que lorsqu'est atteinte la température de Tammann du réactif le plus réfractaire.* Ce fait ne peut s'observer que si l'interface réactionnelle est initialement assez importante, condition qui paraît habituellement satisfaite par la mise en œuvre durant un temps suffisant des méthodes mécaniques usuelles de fragmentation. Mais si, par un artifice quelconque, le réactif le moins fusible peut être obtenu à un état de division beaucoup plus grand, la réactivité se manifeste à température nettement plus faible, en désaccord avec la règle énoncée ci-dessus. Hors le cas du système HfO_2-$BaCO_3$ signalé ici, quelques résultats analogues ont déjà été observés. Le plus net est celui signalé par Silvent et Trambouze (7) pour le système MoO_3-NiO quand l'oxyde de nickel utilisé possède une grande surface spécifique et la non-stœchiométrie liée à cet état de division. *Il paraît donc logique de relier une exaltation de la réactivité à l'état solide, non à une fragmentation très grande du ou d'un des réactifs, mais à ses conséquences sur les propriétés fondamentales de l'état solide.*

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 422.

(3) W. Trzebiatowski, J. Wojciechowska et J. Damm, *Roczniki Chem.*, 26, 1952, p. 12.

(2) A. Hoffmann, *Z. Phys. Chem.*, B 28, 1935, p. 65.

(4) H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.*, 58, 1946, p. 133.

(5) G. Shirane et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 812.

(6) H. D. Megaw, *Ferroelectricity in Cristals*, Londres, 1957, p. 84.

(7) A. Silvent et Y. Trambouze, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 24, 1957, p. 1305.

(8) Seule la courbe 1 révèle vers 1200° l'existence d'une réaction exothermique dans le cas du système TiO_2-$BaCO_3$. Nos analyses chimiques et radiocristallographiques confirment, en accord avec Trzebiatowski (2), qu'il s'agit alors, non d'une réorganisation cristalline ou texturale mais d'une réaction entre les dernières fractions d'anatase libre et un titanate basique formé endothermiquement vers 1050° aux dépens du carbonate de baryum n'ayant pas été transformé en métatitanate aux températures plus modérées.

ÉLECTROCHIMIE. — *Coefficient et angle d'activité des ions.*
Note (*) de M. **Florent Heitz**, présentée par M. Paul Pascal.

Introduction. — La notion de molécule dissociée permet d'exprimer le coefficient d'activité des électrolytes sous une forme simple. Pour un électrolyte fort, 1-1 par exemple pour simplifier les notations, en solution à température T et à pression P constantes, tout électron de valence peut être considéré ([1]) comme décrivant, en moyenne dans le temps, une trajectoire autour des noyaux d'un anion et d'un cation; l'ensemble constituant un molécule dite « dissociée ».

En admettant comme seule hypothèse, que cette trajectoire est décrite dans un milieu de constante diélectrique D, celle de la solution, son rayon moyen r dans le cas des solutions diluées se trouve avoir pour valeur

$$r = \frac{1}{K} + \mathring{a},$$

où $1/K$ est le rayon de l'atmosphère ionique et $\mathring{a}$ la distance minimum d'approche des ions comme la théorie de Debye et Hückel les ont définis.

Calcul du coefficient d'activité. — Ce calcul s'effectue à partir de la différence d'énergie libre entre la solution à l'état idéal et à l'état dissocié. Suivant un processus classique, il faut évaluer l'énergie d'origine électrique nécessaire pour éloigner à l'infini un ion, le décharger et le remettre en solution.

1° *Énergie électrostatique.* — Les molécules dissociées peuvent être considérées, à partir d'une certaine distance, et en première approximation, comme des ensembles électriquement neutres. Chaque ion se trouve donc simplement dans un champ dérivant du potentiel V créé par une charge électrique située à la distance : $r = (1/K) + \mathring{a}$. Le calcul classique de Debye et Hückel donne alors l'énergie électrostatique mise en jeu : $W_i = -(e^2/2\,Dr)$.

2° *Énergie électromagnétique.* — La notion de molécule dissociée implique que la charge située à la distance r de l'ion est en réalité un électron en mouvement. Il y a donc rayonnement d'un champ électromagnétique dont il faut tenir compte dans l'évaluation de la différence d'énergie libre entre l'état idéal et l'état dissocié. Soit n, le nombre d'ions de l'électrolyte par unité de volume de solution. En éloignant à l'infini un ion, il faut considérer, pour le calcul du coefficient d'activité, que cet ion est entouré d'un volume $1/n$ de solvant où se trouve emmagasinée l'énergie relative à un ion. Pour calculer cette énergie électromagnétique localisée dans un petit volume de solution entourant l'ion, la trajectoire de l'électron de valence sera supposée, en première approximation, circulaire de rayon r. Pour un petit domaine entourant le centre de la trajectoire et pour une vitesse de l'électron supposée faible devant la vitesse de la lumière, cette énergie électro-

magnétique se réduit, en première approximation, à l'énergie d'origine électrique de l'onde de vitesse. Pour chaque volume $1/n$, cette énergie peut se mettre sous la forme

$$W_j = \frac{1}{kT}\frac{W_i^2}{(1+K\mathring{a})},$$

où k est la constante de Boltzmann.

Comme cette expression fait intervenir des termes en W_i^2, il faut tenir compte des termes de potentiel de puissance égale ou supérieure à 2 généralement négligés dans le calcul du coefficient d'activité. Or en remarquant que si :

$$\mathring{a} = \frac{1}{3}\frac{e^2}{DkT} \quad (^2),$$

l'équation du potentiel de la théorie de Debye et Hückel est vérifiée jusqu'au troisième ordre près, l'expression du coefficient d'activité sera donnée avec une assez bonne approximation par

$$RT\,\mathrm{Log} f = W_i + W_j$$

ou encore d'après la valeur de $\mathring{a}$:

$$\mathrm{Log} f = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{DkT}K + \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2}\frac{e^2}{DkT}K\right)^2 - \left(\frac{1}{2}\frac{e^2}{DkT}K\right)^2 + \ldots$$
$$= -\frac{1}{2}\frac{e^2}{DkT}K - \frac{1}{3}\left(\frac{1}{2}\frac{e^2}{DkT}K\right)^2 - \ldots.$$

En posant

$$\omega = \sqrt{\frac{e^2}{DkT}K},$$

l'expression du coefficient peut se mettre, avec une assez bonne approximation, sous la forme

$$f = \cos\omega.$$

D'une manière plus générale, pour tenir compte des effets électromagnétiques, l'expression du coefficient d'activité

$$\mathrm{Log} f = -\frac{1}{2}\frac{z^2 e^2}{DkT}K$$

donnée par la théorie de Debye et Hückel pour des solutions très diluées, doit être remplacée par

$$f = \cos\omega, \qquad \text{avec} \quad \omega = \sqrt{\frac{e^2}{DkT}K}.$$

Pour des solutions plus concentrées, l'expression

$$\mathrm{Log} f = -\frac{1}{2}\frac{z^2 e^2}{DkT}\frac{K}{(1+K\mathring{a})}$$

sera de même remplacée par

$$f = \cos\omega,$$

avec cette fois

$$\omega = \sqrt{\frac{e^2}{\mathrm{D}k\mathrm{T}} \frac{\mathrm{K}}{(1 + \mathrm{K}\mathring{a})}}.$$

Conclusion : Angle d'activité. — L'angle ω intervenant dans cette expression du coefficient d'activité est appelé angle d'activité. Cette notion d'angle d'activité peut être étendue aux électrolytes partiellement dissociés ([3]), si les molécules dissociées sont seules envisagées comme constituant le corps dissous, le solvant comprenant non seulement les molécules du solvant proprement dit, mais aussi les molécules non dissociées de l'électrolyte.

L'expression donnée pour l'angle d'activité permet l'étude des solutions d'électrolytes même moyennement concentrées.

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) F. Heitz, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1339.

(2) F. Heitz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1812.

(3) F. Heitz, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1189.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Conditions de fixation du soufre radioactif à la surface du fer polycristallin et relations avec l'orientation cristalline du métal.* Note (*) de MM. **Bernard Le Boucher**, **César Libanati** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La fixation du ^{35}S à la surface du fer par voie, soit aqueuse, soit gazeuse, aux températures voisines de l'ambiante, est influencée par la présence de l'oxygène à la surface du métal ou dans le milieu d'attaque. Dans les conditions où la présence de l'oxygène est minimale, la fixation du ^{35}S est fonction de l'orientation cristalline du métal.

En raison du rôle important joué par les composés du soufre dans la corrosion des métaux, nous avons cherché à préciser les conditions de fixation du soufre à la surface du fer. Nous avons utilisé, dans ce but, les méthodes de radiotraceurs dont la sélectivité et la sensibilité sont parfaitement adaptées à la détection de traces infimes de soufre, qui peuvent cependant jouer un rôle considérable dans le processus de corrosion.

Dans une première série d'essais, nous avons immergé dans de *l'eau pure*, à 20° C, une lame de fer, polie électrolytiquement (bain de Jacquet) à proximité d'une « source » de soufre radioactif constituée par une feuille de platine sur laquelle a été déposé au préalable du ^{35}S par immersion dans une solution de soufre dans du toluène (0,067 mg de soufre et 0,1 mc/cm^3) suivie d'un séchage. On constate un transfert de ^{35}S à la surface du fer. Les images autoradiographiques (pose : 15 jours) confirment la présence de ^{35}S sur le fer : tantôt on observe un dépôt de ^{35}S plus ou moins uniforme, sans relation avec la structure micrographique (*fig.* 1), tantôt une fixation plus ou moins grande suivant l'orientation des grains. Ces résultats erratiques semblent dus à la présence d'oxygène dans l'eau : la quantité de soufre fixée est en moyenne plus grande quand l'eau est désaérée.

Dans une seconde série d'essais, nous avons opéré en définissant, d'une manière plus rigoureuse, l'état de surface initial du métal. La lame de fer à gros grains est polie spéculairement au diamant, recuite 1 h à 800° C sous hydrogène pur et sec (point de rosée : — 50° C). Ce traitement a pour objet de définir un état de surface absolument exempt de couches d'oxyde ou de film d'oxygène adsorbé chimiquement ([1]). Il permet la croissance ultérieure, dans des conditions bien reproductibles de couches d'oxyde épitaxiques ([2]), ([3]).

La lame de fer ainsi préparée est soumise à l'action de *vapeur de soufre* en l'introduisant *sans passage à l'air* dans une enceinte étanche, remplie d'hydrogène pur, à proximité d'une source de ^{35}S identique à celle des premiers essais. La température maintenue à 50° C fixe la tension de vapeur du soufre à 2.10^{-4} mm Hg. L'essai dure 20 h. On voit sur l'autoradio-

graphie de la figure 2 que dans ces conditions il existe une relation étroite entre la quantité de ^{35}S fixée et la structure du métal. La comparaison de l'image autoradiographique et de la structure micrographique (*fig.* 3)

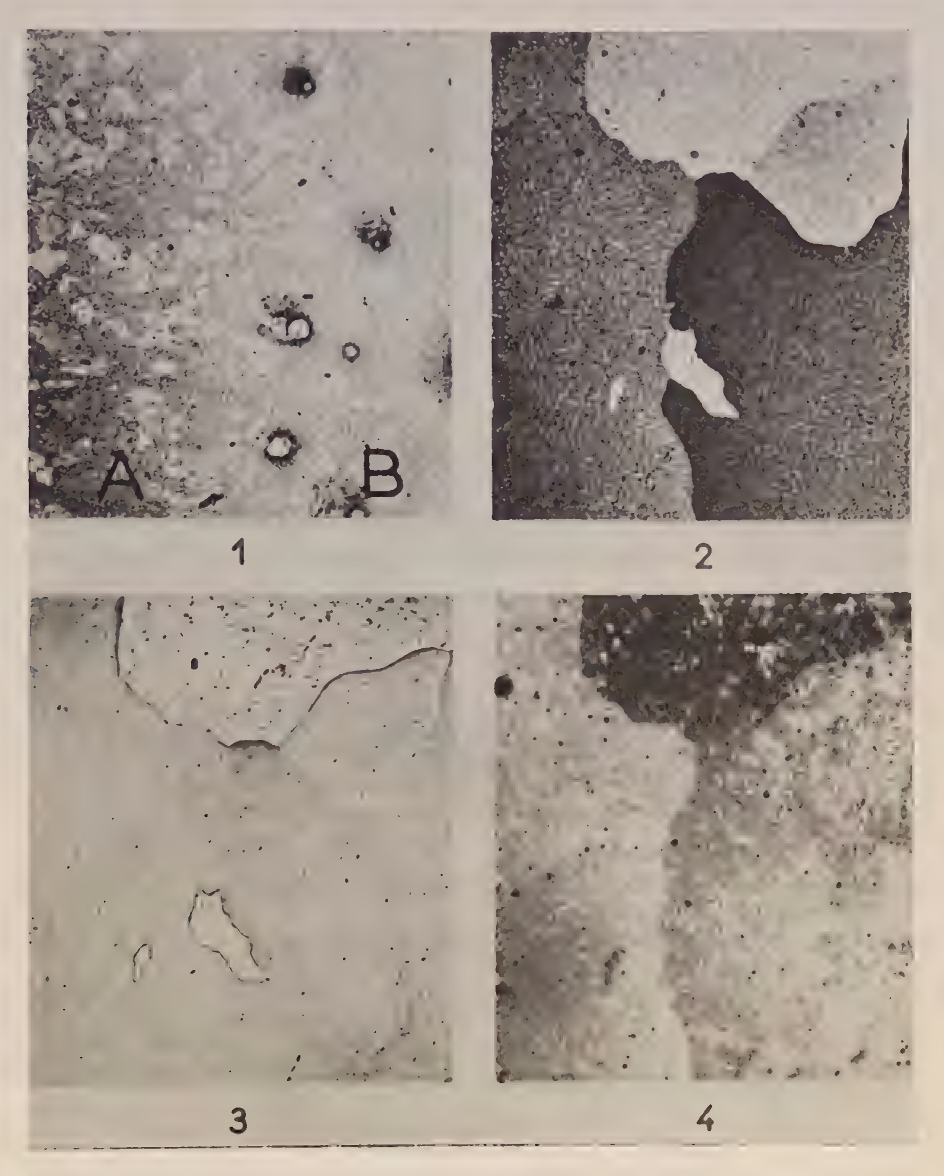


Fig. 1. — Autoradiographie d'une lame de fer soumise à l'action de soufre en milieu aqueux non désaéré (G × 20). Pose : 360 h.
A, zone avec relation structurale;
B, zone à fixation uniforme.

Fig. 2. — Autoradiographie d'une lame de fer soumise à l'action de vapeur de soufre en présence d'hydrogène à 50° C (G × 10). Pose : 21 h.

Fig. 3. — Même plage, attaque macrographique à l'acide nitrique 3 % dans l'alcool, additionné de 1 % d'eau oxygénée à 100 vol. (G × 10).

Fig. 4. — Autoradiographie de la même plage exposée 48 h à l'air sec avant action de la vapeur de soufre en présence d'hydrogène à 50° C (G × 10). Pose : 310 h.

montre que la fixation du soufre est uniforme à la surface d'un même grain, mais variable d'un grain à l'autre. Des mesures microphotométriques sur les autoradiographies nous ont montré que la quantité de soufre fixée était maximale sur les cristaux d'orientation voisine de (111) et minimale sur ceux d'orientation proche de (110). La figure 2 montre que des cristaux d'orientation peu différente (joint de grain peu marqué) fixent à peu près la même quantité de soufre.

A la lumière de ces expériences, nous avons repris les essais en phase liquide : à condition que *l'eau soit parfaitement désaérée* et que l'état de surface du fer soit défini comme ci-dessus, on observe également une fixation du soufre en relation étroite avec l'orientation des cristaux.

En conclusion, ces résultats peuvent s'expliquer en attribuant à l'oxygène *un rôle compétitif* dans la fixation du soufre à la surface du fer aux *températures voisines de l'ambiante*. Cette hypothèse est confirmée par l'expérience suivante : l'échantillon de fer correspondant aux figures 2 et 3 est repoli, puis traité à nouveau à 800° C sous hydrogène pur et sec. Le métal est alors laissé à l'air sec à 20° C pendant 48 h, avant d'être mis au contact de la vapeur de ^{35}S sous atmosphère d'hydrogène à 50° C comme ci-dessus; on constate alors que l'activité globale due au ^{35}S est beaucoup plus faible. En outre, l'autoradiographie (*fig.* 4) montre un minimum de soufre déposé sur le cristal qui en avait fixé le plus dans la première expérience (650 coups/mn au lieu de 9 250).

Nous nous proposons, dans une publication ultérieure, de préciser la nature du dépôt de ^{35}S à la surface du fer, ainsi que la compétition entre le soufre et l'oxygène dans ce phénomène.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) J. MOREAU et J. BÉNARD, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 787.
(2) J. BARDOLLE, *Thèse*, Paris, 1955.
(3) G. CIZERON et J. SLOBODANKA-MITITCH, *Comptes rendus*, 242, 1957, p. 1177.

(*Laboratoire de Corrosion
de l'Institut Français du Pétrole
et Centre de Recherches Métallurgiques
de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE CRISTALLOGRAPHIQUE. — *Structure cristalline de l'isoindigo.* Note (*) de Mme **Hélène von Eller-Pandraud** ([1]), présentée par M. Paul Pascal.

Les cristaux d'isoindigo ([2])

sont obtenus par sublimation à l'air dans une petite capsule. Ils se présentent sous forme de plaquettes de dimensions réduites qui, observées

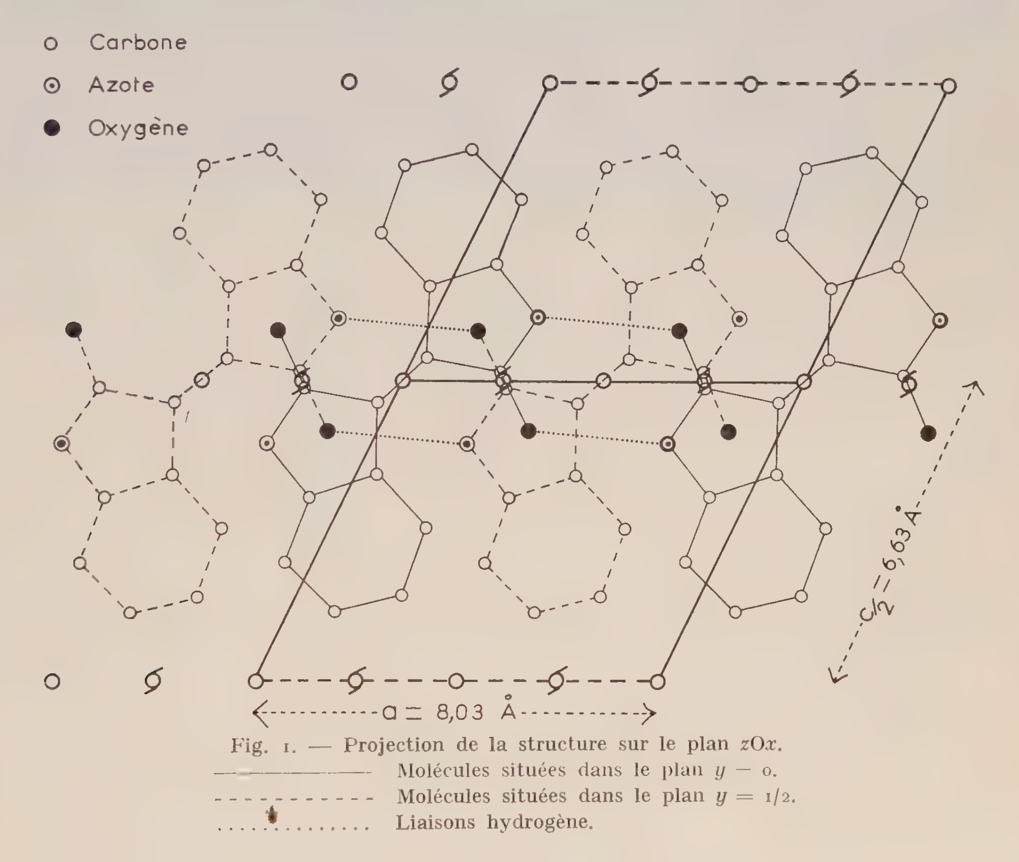


Fig. 1. — Projection de la structure sur le plan zOx.
———— Molécules situées dans le plan $y = 0$.
- - - - - Molécules situées dans le plan $y = 1/2$.
. . . . . Liaisons hydrogène.

au microscope polarisant, s'éteignent parallèlement à leur direction d'allongement. La maille monoclinique a les dimensions suivantes :

$$a = 8,03 \text{ Å} \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$b = 6,40 \text{ Å} \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 13,25 \text{ Å} \pm 0,03 \text{ Å},$$
$$\beta = 116°,$$
$$V = 612 \text{ Å}^3.$$

La densité, calculée avec l'hypothèse de deux molécules par maille, est de 1,41, valeur expérimentalement contrôlée.

Les réflexions observables :

$h0l$ pour $h = 2n$;

$0k0$ pour $k = 2n$;

hkl pour $h + k = 2n$;

caractérisent trois groupes spatiaux dont seul s'est avéré correct C $2/m$ (C^3_{2h}), centré, à huit unités asymétriques par maille. Pour qu'il n'y ait que deux molécules dans la maille, celles-ci doivent posséder un centre d'inversion et, de plus, la symétrie d'un plan miroir vrai. La molécule d'isoindigo est donc centrosymétrique et rigoureusement plane.

Dans le but de déterminer la structure, de nombreux essais de positions atomiques ont été effectués jusqu'à ce qu'un accord satisfaisant soit obtenu entre les facteurs de structure calculés et observés. A ce stade, le raffinement s'est poursuivi par le calcul de sections de densité électronique dans le plan miroir (z, $y = 0$, x), puis par le calcul de séries différence ($\rho_0 - \rho_c$) dans ce même plan. L'erreur sur les positions atomiques est évaluée à 0,02 Å. La figure 1 donne la projection de la structure sur le plan zOx.

Les coordonnées des atomes obtenues en dernier lieu sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{z}{c}$.	$\frac{y}{b}$.
C_1	−0,237	0,013	0
C_2	−0,036	0,037	–
C_3	0,048	0,1582	–
C_4	0,232	0,246	–
C_5	0,257	0,360	–
C_6	0,116	0,388	–
C_7	−0,070	0,3055	–
C_8	−0,090	0,196	–
N	−0,262	0,106	–
O	−0,373	−0,083	–

On en déduit les distances entre atomes et les angles de valence :

C_1–C_2	1,50 Å	C_7–C_8	1,39 Å
C_2–C_3	1,45	C_3–C_8	1,40
C_3–C_4	1,43	C_8–N	1,38
C_4–C_5	1,44	C_1–N	1,33
C_5–C_6	1,34	C_1–O	1,27
C_6–C_7	1,42	C_2–C'_2	1,34
(N–C_1–O)	121°	(C_2–C_3–C_4)	137°
(O–C_1–C_2)	126	(C_2–C_3–C_8)	110
(C_2–C_1–N)	113	(C_4–C_3–C_8)	114
(C_1–C_2–C'_2)	128	(C_3–C_4–C_5)	119
(C'_2–C_2–C_3)	132	(C_4–C_5–C_6)	123
(C_1–C_2–C_3)	100	(C_5–C_6–C_7)	121
(C_6–C_7–C_8)	114	(C_3–C_8–N)	110
(C_7–C_8–C_3)	129	(C_8–N–C_1)	108
(C_7–C_8–N)	121		

Les molécules d'isoindigo se disposent dans le cristal en couches parallèles au plan zOx, séparées par l'intervalle $b/2 = 3{,}20$ Å. Aucune interaction n'existe entre atomes de couches différentes. Dans le plan zOx, soit (I) la molécule centrée sur l'origine et (II) celle qui s'en déduit par translation de $+\vec{a}$. Les distances $O'_I - N_{II}$ et $N'_I - O_{II}$, centrosymétriques l'une de l'autre, sont égales à 2,81 Å, dimension d'une liaison hydrogène longue. En ceci, l'isoindigo se rapproche de l'indigo (3), de l'isatine (4) et de l'indirubine (5) où la présence de telles liaisons joue un rôle important dans l'édification du cristal et dans la configuration du cycle pentagonal de la molécule.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Jacqueline Maire pour les calculs quantitatifs de facteurs de structure effectués au centre de calcul de l'Institut Henri Poincaré.

(2) Le Docteur S. J. Holt de Londres a mis à notre disposition un échantillon de ce composé.

(3) H. von Eller-Pandraud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 1433.

(4) G. Goldsmitt et F. J. Llewellyn, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 294.

(5) H. von Eller-Pandraud, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 787.

(*Laboratoire de Chimie cristallographique*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE CRISTALLOGRAPHIQUE. — *Caractères radiocristallographiques de la rhodamine* S

$$\left[(CH_3)_2N \quad O \quad N(CH_3)_2 \quad C \quad CH_2—CH_2—CO_2H \right]^+ Cl^-$$

Note (*) de M. **Jean Guilhem**, présentée par M. Paul Pascal.

Les cristaux de rhodamine S, obtenus par évaporation d'une solution aqueuse, se présentent en prismes losangiques obliques à peine plus hauts que larges. On observe fréquemment deux petites troncatures à l'extrémité de la grande diagonale du losange. Les angles entre les faces latérales du prisme (130, 110 et 120° environ) et l'obliquité de l'arête sur la face *p* n'indiquent pas la présence d'un plan de symétrie.

Les cristaux utilisés ont 0,2 à 0,3 mm de large, 0,2 à 0,5 mm de long et de haut. Ils présentent par réflexion une couleur verte d'éclat métallique et par transparence une couleur rouge sombre très intense.

Aux rayons X, des clichés de cristal oscillant avec chambre fixe ou chambre mobile (Weissenberg) ont permis de calculer les périodicités du réseau et de déterminer le groupe spatial.

La face *p* des cristaux présente une extinction orientée approximativement suivant sa grande diagonale; nous avons donc adopté, pour définir la base $\vec{b}.\vec{c}$ de la maille élémentaire, les diagonales de cette face, l'axe $\vec{a}$ étant parallèle à l'arête du prisme.

Les périodicités du réseau cristallin sont les suivantes :

$$a = 13,79 \text{ Å} \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$b = 14,90 \text{ Å} \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$c = 17,34 \text{ Å} \pm 0,05 \text{ Å}.$$

Les diagrammes de Weissenberg correspondant à ces directions n'ont mis en évidence aucun élément de symétrie ni aucune extinction systématique. Ils ont permis de calculer les angles compris entre les vecteurs qui définissent la maille triclinique :

$$\alpha = 107^\circ \pm 1^\circ,$$
$$\beta = 119^\circ \pm 1^\circ,$$
$$\gamma = 118^\circ \pm 1^\circ.$$

Le volume de la maille élémentaire est donc

$$V = 2\,030 \text{ Å}^3 \pm 200 \text{ Å}^3,$$

l'imprécision provenant principalement de la mesure des angles sur les diagrammes de Weissenberg.

La détermination du nombre de molécules contenues dans la maille élémentaire requérant la connaissance préalable du nombre de molécules de solvant (eau) par molécule de rhodamine S, nous avons soumis des

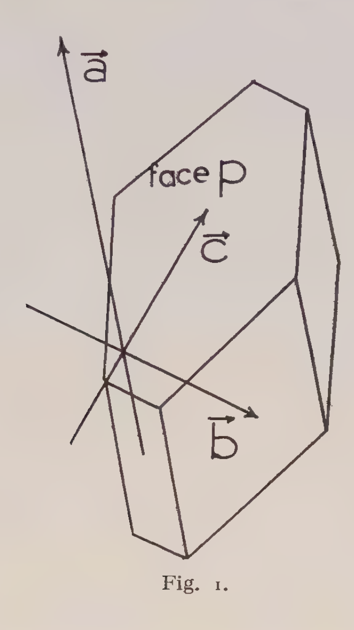


Fig. 1.

cristaux à la thermobalance. Celle-ci a indiqué la présence de 12,47 % d'eau de cristallisation, soit 3 molécules d'eau par molécule de rhodamine S.

La densité expérimentale $d_m = 1{,}44$, mesurée par équilibre d'un cristal dans un mélange chloroforme-benzène, conduit au nombre de 4 molécules de rhodamine S par maille.

Il semble donc que la rhodamine S cristallise en surstructure dans l'holoédrie triclinique P $\bar{1}$, avec 2 molécules par unité asymétrique.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(*Laboratoire de Chimie cristallographique,*
*1, rue Victor-Cousin, Paris, 5*e.)

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Étude des couches de phosphatation par la diffraction des rayons X.* Note (*) de M. **Jacques Saison**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On montre que les couches de phosphatation obtenues en bains zinciques sont constituées d'un mélange d'hopéite et de phosphophyllite, ces deux composés présentant la même orientation planaire d'axe *c*.

Parmi les procédés chimiques de traitement des surfaces métalliques, la phosphatation occupe une place importante par ses nombreuses applications. Elle est réalisée en immergeant l'objet à traiter dans une solution phosphorique diluée d'orthophosphate monométallique. Il se produit simultanément une attaque du métal à traiter par l'acide libre du bain et une précipitation d'orthophosphates métalliques.

Dans le cas de bains zinciques et de surfaces en fer, l'analyse chimique a montré l'existence d'hopéite ou orthophosphate trizincique à 4 mol d'eau ([1]) contenant 5 à 6 % en poids d'ions ferreux ou ferriques ([2]). Jusqu'à maintenant, la diffraction des rayons X a confirmé l'existence d'hopéite ([3]), ([4]) mais n'a pu prouver l'existence de sels de fer. Les rayons ioniques des ions Fe^{++} et Zn^{++} étant égaux ([5]), Durer et Schmid ont conclu à l'existence d'une solution solide de substitution des ions ferreux dans l'orthophosphate de zinc.

Nous avons étudié au diffractomètre X (compteur Geiger-Müller et enregistrement graphique) des surfaces métalliques phosphatées en bains zinciques. Le processus expérimental est le suivant : les échantillons de fer pur ou de zinc, de dimensions 40×20 mm, sont dégraissés dans le trichloréthylène par immersion et frottement et décapés au papier émeri (220). Ils sont ensuite immergés dans la solution de traitement maintenue à 95° C $\pm$ 1° puis rincés à l'eau courante et séchés au papier filtre. Nous avons utilisé deux types de solutions : sans accélérateurs et accélérés au nitrate. Les échantillons ainsi obtenus et des échantillons industriels d'acier doux bondérisé (accélérateur : nitrate) ont été ensuite observés en diffraction X par la méthode indiquée plus haut. Tous nos diagrammes ont été obtenus en radiation cobalt, monochromatisée par un cristal courbé (Johansson-Guinier).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Les couches de phosphatation contiennent toujours de l'hopéite, mais le dépôt formé est orienté. Les raies des familles de plans réticulaires dont les indices sont de la forme (002 *l*) [les réflexions (00 *l*), *l* impair, sont interdites] ont des intensités beaucoup plus fortes que celles qui sont prévues pour une structure désordonnée. Ceci s'explique par une orientation d'axe *c*, perpendiculaire au plan support de la couche. La vérifi-

cation a été faite, par photographie, par des diagrammes de cristal tournant et au spectrographe à cylindre tangent de J.-J. Trillat pour les couches de phosphatation, ainsi que pour des dépôts d'hopéite sur support amorphe (surface de verre). L'hopéite artificielle, tassée dans une cupule porte-objet, présente la même propriété.

L'hopéite a une maille orthorhombique dont les dimensions sont $a_0 = 10{,}64$ Å, $b_0 = 5{,}03$ Å et $c_0 = 18{,}32$ Å [5]. Macroscopiquement, elle apparaît sous la forme de paillettes qui, lors du dépôt, sur support amorphe ou polycristallin, présentent leurs grandes faces parallèlement au support. Des observations précédentes, on peut conclure que les axes *c* des monocristaux d'hopéite sont perpendiculaires au plan des paillettes.

TABLEAU I.

Minéral.	Hopéite [5].	Phosphophyllite [6].	Ludlamite [7].
Formule	$(PO_4)_2Zn_3, 4OH_2$	$(PO_4)_2(Zn^{++}, Fe^{++})_3 4OH_2$	$(PO_4)_2Fe_3^{++}, 4OH_2$
Système	Orthorhombique	Monoclinique	Monoclinique
a_0(Å)	10,64	10,62	10,48
b_0(Å)	5,03	5,10	4,63
c_0(Å)	18,32	17,80	$9{,}16 = \frac{1}{2} \times 18{,}32$
β	90°	90°28′	100°36′
Z	4	4	2
U(Å³)	980	964	$437 = \frac{1}{2} \times 874$

Z, nombre de molécules par maille; U, volume de la maille.

2° Si, en solution zincique, le dépôt obtenu sur zinc possède un diagramme identique à celui de l'hopéite, le diagramme du dépôt obtenu sur fer comporte des raies supplémentaires dont la position angulaire est fixe lorsqu'on modifie les conditions de traitement et dont l'intensité, variable, peut égaler l'intensité des raies d'hopéite. Chacune d'entre elles peut être associée à une raie d'hopéite et le rapport des intensités de deux raies homologues est une constante pour un diagramme donné. En particulier, chaque raie (002 *l*) d'hopéite est accompagnée d'une raie voisine et l'écart angulaire, faible aux petits angles, croît avec l'angle de Bragg.

Aucun des composés définis prévus par les diagrammes d'équilibre entre P_2O_5—ZnO—OH_2, P_2O_5—FeO—OH_2 et P_2O_3—Fe_2O_3—OH_2 [3] n'explique l'ensemble de ces raies supplémentaires. Par contre, le corps inconnu s'identifie à la phosphophyllite, phosphate naturel mixte de fer et de zinc, dont la structure cristallographique a été déterminée par Strunz [6] (tableau I). Des diagrammes de cristal tournant montrent que la phosphophyllite est orientée comme l'hopéite. Les couches de phosphatation en bains zinciques sont donc constituées d'hopéite et de phosphophyllite, ces deux composés présentant la même orientation planaire d'axe *c*. Les quantités respectives de ces deux produits sont variables; ainsi la bondérite industrielle contient autant de phosphophyllite que

d'hopéite; par contre, les couches obtenues en bains non accélérés en contiennent très peu.

Cependant, nous ignorons la composition exacte de la phosphophyllite, car sa formule chimique est mal connue. Strunz avait admis

$$(PO_4)_2(Zn^{++}, Fe^{++})_3\,4OH_2$$

sans autres précisions. L'examen du tableau I où nous avons reporté les caractéristiques structurales de l'hopéite, de la phosphophyllite et de la ludlamite, homologue ferreux de l'hopéite, nous fournit une indication sur les quantités respectives d'ions Fe^{++} et Zn^{++}.

On voit que, partant de l'hopéite, l'introduction d'ions ferreux provoque une contraction de la maille et que, pour la phosphophyllite, la variation du volume de maille est assez faible : 16 Å^3 (alors qu'elle vaut 106 Å^3 pour la ludlamite). En admettant que les variations de volume de la maille, dans les limites fournies par les compositions de l'hopéite et de la ludlamite, sont proportionnelles au nombre de ions Zn^{++} ou Fe^{++}, on voit que sur trois ions Zn^{++}, $n = (3\times 16)/106$ ont été remplacés par des ions Fe^{++} lorsqu'on va de l'hopéite à la phosphophyllite. La valeur de n est peu différente de 0,5. La formule de la phosphophyllite serait donc voisine, en première approximation, de $(PO_4)_2\,(Zn_{5}^{++}, Fe^{++})\ 1/2,\ 4OH_2$.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) A. Durer, E. Schmid et von Schweinitz, *V. D. I. Zeits.*, 86, 1942, p. 1-2.
(2) P. Tyvaert, *Thèse*, Paris, 1946.
(3) J. B. Burbank, *N. R. L. Report*, 2e part., juillet 1949.
(4) Mc. Garvey et P. G. Chamberlain, Rapport nº 1633, U. S. Depart. of Commerce, 1954.
(5) C. W. Wolfe, *Am. Miner.*, 23, 1938.
(6) H. Strunz, *Naturwissenschaften*, 30, 1942, p. 531.
(7) H. Mori, *X rays* (Japan), 5, 1949.
(8) Evans, *Introduction to crystal chemistry*, 1948, p. 171.

Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.,
Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les séléniures* MeSe *des lanthanides, du lanthane au gadolinium.* Note (*) de Mlle **Micheline Guittard** et M. **André Benacerraf**, présentée par M. Paul Pascal.

On donne les préparations des séléniures MeSe et leurs propriétés. Tous ces séléniures cristallisent dans le système cubique type NaCl. Leur stabilité à haute température permet d'envisager leur utilisation comme matériau réfractaire (creusets).

Jandelli [1] a préparé les séléniures MeSe du lanthane au néodyme, directement à partir des éléments. Le séléniure EuSe a été obtenu d'abord par Klemm [2], et plus tard par Jandelli [1]. Les dérivés correspondants du samarium et du gadolinium n'ont jamais été préparés.

Nous sommes amenés à distinguer deux groupes : les sous-séléniures et les séléniures salins.

A. *Du lanthane au gadolinium à l'exception du samarium et de l'europium.* — Les composés MeSe prennent naissance par simple dissociation thermique de la forme Me_2Se_3 dans le vide, pour autant que la température atteigne 1800° C (1700° C dans le cas du séléniure de gadolinium). Ces composés se forment seulement en surface, la nacelle offrant un mélange des deux phases (MeSe et Me_3Se_4). Lorsque cette nacelle est en graphite, le produit est légèrement carburé. Le séléniure Me_2Se_3 fournit à 1900° C, dans une nacelle en carbure de titane, un produit encore hétérogène qui imprègne son support et distille en partie.

A partir du séléniure supérieur et de la quantité calculée de métal (expérience réalisée dans le cas du lanthane et du cérium) on aboutit, à 1700° C (1 h), à un mélange pauvre en séléniure MeSe. Nous avons appliqué au séléniure de lanthane une méthode de préparation de Zvereva [3] orientée vers l'application pratique et qu'il a utilisée dans le cas du sous-sulfure. De petits creusets, confectionnés à partir du séléniure normal, la tétraline servant de liant, sont frittés à 1700° C (30 mn). Le creuset reçoit alors le lanthane dans une proportion dépassant légèrement celle correspondant à la formule LaSe. Il est porté avec son contenu à 1700° C. Nous obtenons un creuset doré sur les 3/4 (LaSe) et bleu acier pour le reste (La_3Se_4). Cette expérience est intéressante, non seulement par les applications pratiques qu'elle contient en germe, mais encore parce qu'elle réalise les conditions les meilleures de réactivité en développant au maximum la surface de contact des agents réactionnels. Cette méthode trouve ses limites dans la volatilité et la facile oxydabilité du métal qu'on a difficilement rigoureusement privé d'oxygène au départ.

Le principe de la préparation des sous-séléniures MeSe repose alors sur une série de réactions où l'on fait appel essentiellement à la forte réactivité de l'aluminium. Pour les préparer, on met en présence de l'oxyde, du sélé-

niure et de l'aluminium, mélangés intimement et l'on porte le tout à 1350° C pendan 4 h dans une nacelle de graphite. De l'oxyséléniure doit se former, qui est immédiatement réduit par l'aluminium avec formation de MeSe, Al_2O_3 et MeAl, tandis que d'une manière concomittante une partie du séléniure Me_2Se_3 se transforme en Me_3Se_4 ou en un composé voisin. On élève alors la température jusqu'à 1700° C et ce, pendant 1 h. Dans ces conditions, l'alliage AlMe qui se dissocie en libérant le métal lanthanide, conduit, à partir des séléniures Me_2Se_3 et Me_3Se_4, à MeSe, tandis que l'aluminium se combine à l'alumine pour donner des sous-oxydes volatils. Les conditions expérimentales et les propriétés des substances réagissantes déterminent les quantités à employer de chacune des substances de départ. Elles imposent, en particulier, l'utilisation d'un large excès d'oxyde (le surplus d'oxyséléniure qui prend naissance engendre l'alliage AlMe, source de métal des lanthanides, dont une partie est certainement perdue par volatilisation).

B. *Cas du samarium et de l'europium.* — Il suffit de porter le séléniure Sm_2Se_3 à 1700° C pendant 1 h et dans le vide pour obtenir SmSe pur. EuSe se prépare directement à partir de l'oxyde Eu_2O_3 en présence d'hydrogène sélénié dans les conditions normales de préparation des polyséléniures pour les autres éléments des terres rares.

A l'exception des séléniures salins (SmSe et EuSe), tous les séléniures du type MeSe présentent le même éclat métallique, caractéristique des sous-composés. Les susceptibilités magnétiques sont les suivantes :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Eu.	Gd.
$\chi_a . 10^{-6}$ C. G. S	+7,08	2186	4616	4780	4440	22862	22090

Les susceptibilités correspondent à celles des ions bivalents pour le samarium et l'europium et à celles des ions trivalents pour tous les autres : en conséquence, le samarium et l'europium forment des composés purement salins, satisfaisant aux règles de la valence, tandis que les autres métaux des terres rares donnent des sous-dérivés avec un électron non lié. Ces sous-dérivés sont conducteurs de l'électricité.

Les résultats analytiques sont les suivants :

		La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Eu.	Gd.
Se %	Trouvé...	33,51	–	34,38	35,15	35,45	35,45	32,35
	Théorie...	36,24	36,04	35,91	35,57	35,42	35,19	33,47
Me %	Trouvé...	65,60	–	65,55	65,00	64,40	64,50	66.95
	Théorie...	63,73	63,96	64,09	64,63	64,58	64,81	66,53
Formule.........		$LaSe_{0,96}$	–	$PrSe_{0,94}$	NdSe	$SmSe_{1,05}$	EuSe	$GdSe_{0,95}$

Les sous-séléniures sont en général déficitaires en sélénium par rapport à la formule MeSe, au contraire des séléniures de samarium et d'europium qui correspondent sensiblement à la formule MeSe.

Tous ces composés cristallisent dans le système cubique à faces centrées

type NaCl. Les paramètres cristallins exprimés en kX sont les suivants :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Eu.	Gd.
a (kX)............	6,048	5,970	5,940	5,879	6,159	6,178	5,760

Ils varient linéairement en fonction des rayons ioniques, ceci pour les ions trivalents. On peut calculer les rayons ioniques à partir des paramètres en supposant que le sélénium intervient à l'état d'ion divalent de 1,98 Å (valeur de Pauling). Les valeurs sont les suivantes, elles sont rassemblées dans le tableau ci-dessous, en comparaison avec celles établies par Templeton et Dauben [4].

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Eu.	Cd.
R (kX)............	1,045	1,005	0,990	0,959	1,100	1,115	0,900
Valeur de Templeton et Dauben........	1,061	1,034	1,013	0,995	–	–	0,938

Les densités établies par le calcul à partir des formules déduites des dosages, sont en bon accord avec les densités expérimentales. Ceci justifie l'écriture des formules sous la forme $MeSe_{1-x}$ et non sous la forme $Me_{1+x}Se$. Un excès de métal augmenterait fortement la densité, par exemple pour le séléniure de lanthane la densité s'élèverait de 6,31 à 7,08 pour un composé de formule inversée ($La_{1,13}Se$ au lieu de $LaSe_{0,92}$).

Densités expérimentales...	6,34	6,55	6,80	6,93	6,42	6,42	7,53
d (g/cm³) pour MeSe....	6,50	6,80	6,95	7,25	6,48	6,47	8,10
d (cm³) pour la formule déduite du dosage......	6,31	–	6,79	7,25	6,48	6,47	8,01

Les propriétés chimiques sont voisines de celles des polyséléniures et des séléniures Me_2Se_3 et Me_3Se_4 déjà publiées [5], [6]. Elles s'en distinguent par la formation d'oxyséléniure comme premier terme de la thermolyse ménagée à l'air libre. D'autre part, l'aluminium est sans action sur ces séléniures MeSe.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) JANDELLI, *Gazz. chem. Ital.*, 85, 1955, p. 881.
(2) KLEMM et KOCZY, *Z. anorg. allgem. chem.*, 84, 1937, p. 233.
(3) ZVEREVA, *Doklady Akad Nauk S. S. S. R.*, 113, 1957, p. 333-334.
(4) TEMPLETON et DAUBEN,
(5) A. BENACERRAF, L. DOMANGE et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1669.
(6) A. BENACERRAF et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2012.

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure et évolution des solutions d'aluminate de sodium.* Note (*) de MM. **Charles Eyraud** et **Pierre Lanaspèze**, présentée par M. Paul Pascal.

La « décomposition » des solutions d'aluminate de sodium métastables n'est jamais spontanée; elle nécessite l'apport de germes micro-cristallins. Par contre, en milieu congelé, de nombreux germes se développent spontanément et rapidement.

L'équilibre thermodynamique du système Al_2O_3, Na_2O, H_2O a été étudié par Fricke (1). Le procédé Bayer (2) met en œuvre successivement la métastabilité des solutions d'aluminates de sodium, puis sa rupture, provoquée par un important ensemencement en masse d'alumine trihydratée. La précipitation régénère le réactif d'hydroxyde de sodium et fournit une alumine trihydratée microcristallisée et chimiquement très pure. De nombreux travaux (3), (4), (5) ont montré que certains corps ralentissaient, ou même inhibaient cette précipitation, et que seul l'hydrargillite [ou les formes d'alumine pouvant conduire, dans les conditions réalisées, à l'hydrargillite (5)] pouvaient provoquer cette décomposition. On signale également, pour des solutions très éloignées des conditions d'équilibre, la possibilité d'une « évolution spontanée ».

Des déterminations de coefficients de diffusion de translation (6), (7), (8) de viscosité cinématique, de coefficients de Rayleigh par diffusion moléculaire de la lumière, aussi bien que l'observation des spectres Raman (9), nous conduisent à admettre que, dans tout le domaine de la solution, les ions aluminate sont très peu condensés. Malgré les résultats numériques très précis avancés imprudemment par certains auteurs (8), seul l'ordre de grandeur de la masse moléculaire est accessible à ce type de mesures. Dans ces conditions, la meilleure des hypothèses structurales nous paraît être celle de Heyrovysky (10) :

$$\underbrace{Al(OH)_3}_{\text{forme } \alpha \text{ ou } \beta} + OH^- \text{ solvaté} \rightleftharpoons Al(OH)_4^- \text{ solvaté}$$

Les mesures de Calvet (11) permettent d'attribuer une énergie de 9 kcal à cette transformation.

Heyrovysky a étayé ce mécanisme de mesures potentiométriques et de considérations structurales simples. La présence d'un ion à symétrie tétraédrique est révélée par le spectre Raman des solutions. Nous avons établi que cet ion élémentaire ne formait pas d'édifice plus complexe, soit par polycondensation, soit par solvatation.

La diffusion moléculaire de la lumière (12) et une technique de centrifugation poussée, nous ont fourni les meilleures estimations des dimensions particulaires à tout stade de l'évolution. Ces deux techniques continues nous ont permis, en outre, d'accéder au mécanisme de la précipitation.

La méridienne de diffusion d'une solution d'aluminate, de rapport moléculaire $[NaOH]/[Al(OH)_3]$, égal à 1,30 et contenant 1 mole d'$Al(OH)_3$ par litre, est symétrique par rapport à la normale au faisceau incident. Le facteur de Rayleigh est très faible, de l'ordre de ceux observés pour les électrolytes ($1,2.10^{-6}$ cm^{-1}). Le facteur de dépolarisation est également très faible.

Préalablement à toute précipitation macroscopique, on assiste à la formation de particules diffusantes sphériques, de diamètre compris entre 200 et 600 Å, à raison d'une centaine par centimètre cube. Il ne s'agit pas d'une phase solide formée spontanément à 25° C, mais du développement de germes très fins, ayant échappé aux opérations de purification : une deuxième centrifugation poussée pratiquée en fin de croissance des particules, les abat, et permet alors d'obtenir une solution d'aluminate parfaitement stable à 25° C. Il n'existe donc pas, à proprement parler, d'évolution spontanée à 25° C, et le phénomène de la précipitation des aluminates est entièrement sous la dépendance d'une minorité de germes. L'hypothèse de la croissance progressive des ions aluminates semble exclue.

Nous avons démontré, sur les solutions stabilisées par mûrissement et centrifugation, que ni l'ensemencement par des poussières chimiquement inactives d'un diamètre compris entre 50 et 300 Å (alumine θ), ni une irradiation γ (10 000 r) n'induisent la formation de germes.

Nous avons, par contre, observé une très importante précipitation d'alumine micro-cristalline à gros grains par une évolution entièrement réalisée en phase solide à — 78° C. Ce phénomène se produirait en deux étapes :

1° La formation de domaines microcristallins élémentaires (germes) à partir des ions $Al(OH)_4^-$, par un processus de polycondensation. La gaine de solvatation protectrice de l'ion dissous paraît inefficace pour maintenir la sursaturation à l'état congelé alors que nous avons montré la faible probabilité d'une telle association en phase liquide.

2° Le développement de ces germes dans un large domaine de température soit en phase solide, soit en phase liquide, les conditions de formation spontanée de germes n'ont, jusqu'ici, pas été nettement précisées par la littérature. Aucune référence ne fait état d'une germination en phase solide.

Notre étude nous permet donc de circonscrire le problème de la précipitation de l'alumine à partir d'une solution d'aluminate de sodium. Une solution épurée ne contient que des ions aluminates élémentaires. Parmi les deux possibilités d'évolution : polycondensation progressive, ou mûrissement d'un germe microcristallin, seule la deuxième se manifeste en phase liquide. Par contre, en phase congelée, les deux sont concurrentes, impliquant, en outre, obligatoirement, la transformation d'une macromolécule (domaine non cristallisé) en germe microcristallin [13], [14].

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Fricke et Jucaitis, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1930, p. 129-149.
(2) Bayer, *Chem. Z.* 12, 1888, p. 1209.
(3) Germann et Istipetish, *Z. anorg. allg. Chem.*, 190, p. 258-287.
(4) Brigge et Ginsberg, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1951, . 285-297.
(5) Kunetsov, Serebrennikova et Kakovskaya, *Zhur. Priklod. Khim.*, 30, 1957, p. 195-200.
(6) Brintzinger, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1937, 415-422.
(7) Calvet, Thibon et Boivinet, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 1308-1312.
(8) Jahr et Plaetschke, *Die Naturwissenschaften*, 1951, p. 302.
(9) Lippincott, Psellos et Tobin, *J. Chem. Phys.*, 1952, p. 536.
(10) Heyrovysky, *J. Chem. Soc.*, 1920, 1013-1025.
(11) Calvet, Boivinet, Thibon et Maillard, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 402-416.
(12) Stacey, *Light Scattering in Physical Chemistry*, Butterworth scientifics publications, 1956.
(13) Dekeyser et Amelinckx, *Les dislocations et la croissance des cristaux*, Masson, 1955.
(14) J. R. Partington, *An advanced Treatise on Physical Chemistry*, Longmans, 1952, p. 517-544.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Centre de troisième cycle de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'absorption infrarouge des nitriles éthyléniques.* Note (*) de M. **René Heilmann** et Mme **Jane-Marie Bonnier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Détermination des spectres infrarouges d'une série de nitriles éthyléniques substitués. Il a été possible d'en dégager une règle d'absorption, suivant la structure, des vibrations de valence (C≡N) et (C=C).

Ayant préparé une série de nitriles éthyléniques substitués [1] nous avons déterminé leurs spectres infrarouges.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 21, à quadruple passage dans le prisme. L'optique et les cuves utilisées sont en chlorure de sodium. La largeur de fente spectrale, calculée, est de 10 cm^{-1}, et correspond à une largeur de fente mécanique de 0,420 mm à la fréquence ν (C≡N).

Il nous a paru intéressant d'étudier : d'une part, l'influence de la conjugaison sur la position des vibration ν (C≡N) et ν (C=C) et, d'autre part, leurs déplacements relatifs à chacun des types de structure.

Nos résultats peuvent se résumer ainsi :

Substitutions par des radicaux alcoylés.	ν (C≡N) (cm^{-1}).	ν (C=C) (cm^{-1}).
Nitriles :		
non substitué	2 231	1 621
monosubstitué en α	2 230 ± 4	1 623 ± 2
» β	2 221 ± 1	1 630 ± 2
disubstitués en α–β	2 229 ± 3	1 645 ± 5
	2 222 ± 1	1 640 ± 5
» β–β	2 235 ± 2	1 638 ± 2
	2 229 ± 2	1 635 ± 2
trisubstitués en α–β–β	2 223 ± 2	1 628 ± 2

Vibration ν (C≡N). — L'influence de la conjugaison sur la fréquence ν (C≡N) est importante. Nos résultats en accord avec les résultats de Kitson et Griffith [2] sont :

Nitriles α-β-éthyléniques ν (C≡N) 2 225 cm^{-1} ± 10 cm^{-1} ;

Nitriles β-γ-éthyléniques ν (C≡N) 2 255 cm^{-1} ± 10 cm^{-1}.

Pour la série de nitriles étudiés, le déplacement $\Delta\nu$ $(C\equiv N)_{\beta\text{-}\gamma}$ d'un isomère non conjugué, par rapport à l'isomère conjugué correspondant, est de 40 cm^{-1}, déplacement qui est comparable à ceux qu'on a observés sur les cétones β-γ-éthyléniques par rapport aux cétones conjuguées.

Vibration ν (C=C). — La conjugaison avec la triple liaison C≡N abaisse la fréquence de la vibration ν (C=C), mais l'effet est différent selon le type de structure de la double liaison. Les écarts que nous avons observés

par rapport aux hydrocarbures éthyléniques ([3]), sont de l'ordre de 20 à 40 cm^{-1}.

Règle d'absorption. — Nos résultats montrent que les vibrations de valence ν (C≡N) et ν (C=C) sont comparables pour un même type de substitution et peuvent se résumer sous la forme suivante. (Pour les nitriles disubstitués, les deux séries de valeurs correspondent aux deux formes stériques, séparées par distillation analytique.)

La substitution d'un radical alcoyle sur la double liaison, abaisse la fréquence ν (C≡N), d'une façon générale, sauf lorsqu'il y a une disubstitution en β-β. Cet abaissement toutefois est faible et ne dépasse pas 10 cm^{-1}.

Pour la vibration ν (C=C), l'introduction de substituants donne lieu à des déplacements plus importants et dans le sens opposé aux déplacements $\Delta\nu$ (C≡N). De ce fait, la position de la vibration ν (C=C) complète la position de la vibration ν (C≡N) et permet de résoudre la structure d'un nitrile quand il y a ambiguïté.

La substitution joue, en absorption infrarouge, un rôle différent selon sa position mais la règle de déplacement en est moins rigoureuse qu'en absorption ultraviolette.

En conclusion, la région spectrale, que peut occuper la bande ν (C≡N) ne s'étend pas sur plus de 17 cm^{-1} dans un domaine où n'existe aucune autre bande fonctionnelle. De ce fait, le caractère spécifique de la bande ν (C≡N) est sans équivoque. Toutefois, à l'intérieur de cette marge de variation on peut, à l'aide des règles résumées précédemment, déceler les types de structure qui sont assignées également sans équivoque grâce aux variations parallèles de la bande ν (C=C).

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) R. Heilmann et J.-M. Bonnier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2495.

(2) Kitson et Griffith, *Analyt. Chem.*, 24, 1952, p. 334.

(3) Simpson et Sheppard, *Quarterly Reviews*, 6, 1952, p. 1.

(*Faculté des Sciences, Grenoble.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dosage des glycérols pentasubstitués par oxydation periodique*. Note (*) de Mme **Erica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'oxydation des glycérols pentasubstitués au moyen de l'acide periodique peut être réalisé de façon quantitative et conduire à un dosage facile de ces polyalcools tertiaires, difficiles à caractériser autrement.

Ayant mis au point diverses méthodes de préparation des glycérols pentasubstitués ([1]), ([2]), et devant la difficulté d'obtention de dérivés caractéristiques de ces composés, nous avons pensé étudier l'oxydation de ces polyalcools tertiaires par l'acide periodique comme moyen de confirmer leur structure, ou éventuellement de contrôler leur pureté.

Depuis les travaux de Malaprade ([3]), repris et développés par Fleury et Courtois, l'acide periodique est souvent utilisé pour le dosage de polyalcools, dont les groupements alcools sont voisins, selon la réaction

$$\begin{aligned}&CH_2.OH-(CH.OH)_n-CH_2.OH + (n+1)IO_4H\\ &\rightarrow\ (n+1)IO_3H + 2\,H.CHO + n.HCOOH + H_2O,\end{aligned}$$

l'oxydation entraîne la rupture de la chaîne, entre chaque fonction alcool, les groupements alcools primaires terminaux étant oxydés en aldéhyde formique et les groupements alcools secondaires de la chaîne en acide formique.

Cette réaction ne paraît pas avoir été étudiée jusqu'ici dans le cas des alcools tertiaires. Par analogie, on peut cependant envisager la réaction suivante :

$$\begin{aligned}&R-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\left(-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\right)_n-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-R + (n+1)IO_4H\\ &\rightarrow\ (n+1)IO_3H + 2.R-CO-R + nR.COOH + H_2O,\end{aligned}$$

l'oxydation conduisant ici à des mélanges de cétones et d'acides. C'est, en effet, ce que nous avons constaté dans le cas des glycérols pentasubstitués, où $n = 1$. Une molécule de glycérol entraîne effectivement la disparition de deux molécules d'acide periodique, c'est-à-dire la consommation de deux atomes d'oxygène.

Mode opératoire. — Les glycérols pentasubstitués, en solution aqueuse ou hydroalcoolique, sont oxydés par le mélange suivant :

Glycérol (solution M/80)	45 ml
Eau distillée	12 »
Acide sulfurique (solution à 20 % en volume)	3 »
Acide periodique (solution M/40	60 »

On constitue, d'autre part, un mélange témoin, où la solution de glycérol est remplacée par un volume égal d'eau distillée et qui sera dosé de la même façon, pour éviter toute cause d'erreur.

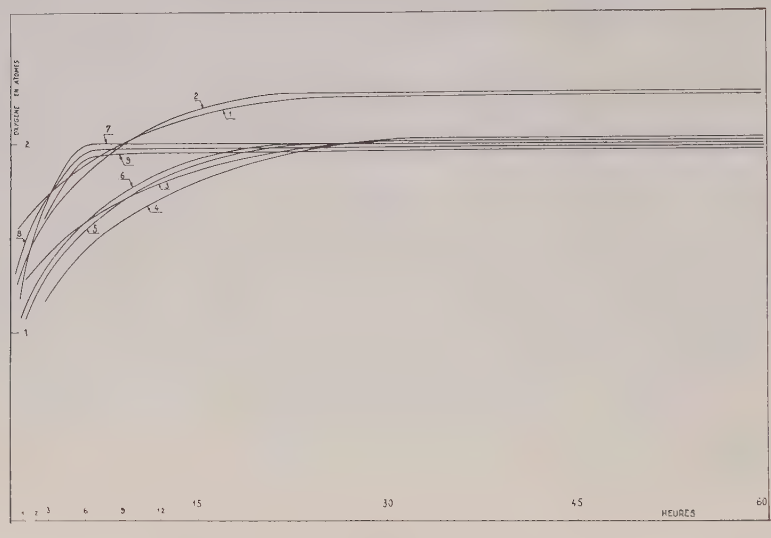


Fig. 1.

Les deux solutions sont abandonnées à la température ordinaire. On y dose de temps à autre l'acide periodique restant en excès par iodométrie. On en déduit facilement le nombre d'atomes d'oxygène consommés par molécule de glycérol, la réaction complète correspondant à deux atomes.

Résultats. — Les tableaux et les courbes ci-dessous résument les résultats obtenus pour divers glycérols appartenant aux deux types

$$\text{(I)}\quad CH_3-C(CH_3)(OH)-C(R)(OH)-C(CH_3)(OH)-CH_3 \qquad \text{et} \qquad \text{(II)}\quad CH_3-C(CH_3)(OH)-C(CH_3)(OH)-C(R)(OH)-CH_3$$

(nos 1, 2, 3, 4, 5 et 6) (nos 7, 8 et 9)

1° *Glycérols du type* (I).

(1) $R = C_3H_7(n)$. (2) $R = C_4H_9(n)$. (3) $R = C_5H_{11}$(iso).

(1) Temps (h).	Oxygène (atomes).	(2) Temps (h).	Oxygène (atomes).	(3) Temps (h).	Oxygène (atomes).
0,5	1,60	1	1,32	0,25	1,08
1	1,61	4	1,70	2,25	1,35
3	1,72	6	1,83	22,25	1,99
28	2,14	28,5	2,28	48	2,03
45	2,25	82	–	72	–
65	–			82	–

(4) $R = C_6H_5$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
3	1,17
4,5	1,41
28,5	1,92
58,5	2,05
88,5	–

(5) $R = C_6H_4—CH_3(p)$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
1	1,01
3	1,38
5	1,46
25	2,00
80	–

(6) $R = CH_3$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
1	1,18
5	1,36
24	2,00
30	–

2° *Glycérols du type* (II).

(7) $R = C_2H_5$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
0,75	1,20
3	1,54
5	2,00
6	–
26	

(8) $R = C_3H_7(n)$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
0,75	1,30
3	1,70
5	1,97
6	–
26	–

(9) $R = C_4H_9(n)$.

Temps (h).	Oxygène (atomes).
0,75	1,55
3	1,60
5	1,90
24	1,95
30	–

Conclusions. — L'examen des tableaux et des courbes ci-dessus permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Dans les conditions où nous avons opéré, la consommation du premier atome d'oxygène est toujours extrêmement rapide, et il serait peut-être possible, dans d'autres conditions, de limiter la réaction à ce stade.

2° L'oxydation se poursuit ensuite à une vitesse facilement mesurable et l'on tend toujours vers un palier très net, qui ne peut être dépassé, même après plusieurs jours.

3° Ce palier, correspondant à la fin de l'oxydation, est atteint 5 fois plus vite avec les glycérols dissymétriques (type II), qu'avec les glycérols symétriques (type I) : 5 à 6 h, contre 25 à 35 h, respectivement.

4° Dans la plupart des cas, le palier correspond à la consommation des deux atomes d'oxygène prévus, à la précision des procédés de dosage utilisés : 0 à 2 %.

5° On note parfois un excès d'oxygène consommé, atteignant environ 10 %, comme il est fréquemment constaté avec certains polyalcools, ou produits voisins, auxquels la méthode avait été appliquée jusqu'ici, ceci étant généralement considéré comme dû à une légère peroxydation. Dans notre cas, il peut toutefois s'agir simplement d'échantillons de pureté insuffisante, en raison des difficultés que présente l'obtention de ces glycérols cristallisés à l'état pur.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) E. Henry-Basch et P. Fréon, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3086.

(2) E. Henry-Basch et P. Fréon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1675.

(3) Malaprade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 39, 1926, p. 325.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IX,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroxylation des oléfines par l'eau oxygénée et les hydroperoxydes.* Note (*) de M. **Jean Blum**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit une méthode d'hydroxylation des oléfines par les hydroperoxydes dans l'acide formique : elle permet souvent d'opérer en milieu homogène et présente l'avantage de pouvoir faire appel à des peroxydes plus réactifs que l'eau oxygénée.

On sait que l'eau oxygénée à 30 % et l'acide acétique donnent lentement naissance à de l'acide peracétique susceptible d'oxyder une double liaison ([1]). Swern ([2]) a fait remarquer que l'emploi de l'acide formique était préférable à celui de l'acide acétique, car l'acide performique se forme très rapidement.

Dans cette Note, on compare d'abord l'action de l'eau oxygénée en milieu acétique et formique en prenant comme substrat le propylène qui, par sa structure, est difficile à oxyder. En milieu acétique, l'absorption du propylène est très lente. L'addition d'Amberlite IR 100 (résine acide) ou d'acide perchlorique n'augmente que légèrement la vitesse d'absorption; c'est le tungstate de sodium qui s'est révélé être le meilleur catalyseur. Cependant, le mélange eau oxygénée-acide formique absorbe beaucoup plus rapidement le propylène. L'addition de tungstate de sodium n'accélère la réaction de façon sensible que lorsque la concentration de l'eau oxygénée est devenue très faible (3 % environ).

On a généralisé ces résultats en remplaçant l'eau oxygénée par l'hydroperoxyde de *t*-butyle $(CH_3)_3COOH$ ou le lupersol DDM qui contient 60 % de peroxyde de méthyl-éthylcétone.

$$\begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ HOO- & C & -OO- & C & -OOH \\ & | & & | & \\ & C_2H_5 & & C_2H_5 & \end{array}$$

En milieu acétique, aucune réaction n'est perceptible. En milieu formique, au contraire, une réaction très rapide a lieu. L'addition de petites quantités de tungstate de sodium accélère l'absorption en fin de réaction. Dans le cas du lupersol, l'absorption du propylène par rapport à l'oxygène actif est pratiquement quantitative au bout de 20 h, alors qu'elle n'est que de 40 % avec l'eau oxygénée. Sans addition de tungstate, seuls les deux groupes peroxydiques monosubstitués réagissent; en présence de catalyseur, les trois groupes réagissent.

L'hydroperoxyde de cumène a été essayé, mais il n'a pas permis d'oxyder le substrat, car il se décompose en phénol et acétone lorsqu'il est dissous dans l'acide formique.

Les hydroperoxydes en milieu formique sont donc des agents d'oxy-

dation parfois très puissants qui peuvent remplacer avantageusement l'eau oxygénée lorsqu'il s'agit d'oxyder un substrat organique. La méthode a été étendue à des substrats autres que le propylène, notamment au pinène et au limonène.

Les essais ont été effectués dans un ballon laboratoire de 250 ml qui contenait la solution de peroxyde. Ils ont été conduits à la température ordinaire. L'agitation était obtenue par le barbotage du gaz qui circulait grâce à une petite pompe. Le propylène était stocké dans une ampoule graduée de 2 l; le volant liquide était une saumure saturée. A la sortie, le gaz passait à travers une petite soupape qui l'empêchait de refluer vers l'ampoule et il était séché sur une colonne à chlorure de calcium. L'oxygène susceptible de se dégager était absorbé dans deux flacons laveurs remplis de pyrogallol en solution alcaline. Ce montage permettait de suivre l'absorption du propylène en fonction du temps.

L'isolement du produit de la réaction conduit au monoesterformique (ou acétique) du propylène glycol. On obtient le glycol par hydrolyse de ce composé par l'acide chlorhydrique dilué. Dans la majorité des essais, nous avons simplement dosé les produits de la réaction par la méthode de Malaprade ([3]). Pour éviter que les peroxydes ne réagissent sur l'acide periodique, ils ont été au préalable éliminés de l'échantillon à doser par passage à travers une colonne de zinc amalgamé ([4]).

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Sword, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1632.

(2) Swern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1786.

(3) Malaprade, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 43, 1928, p. 683; 5e série, 1, 1934, p. 833.

(4) Blum, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 432.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences, Institut de Chimie, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de synthèse des N-arylamino-acétals diéthyliques α-substitués.* Note (*) de MM. **Raymond Quelet** et **Maurice Chastrette**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a préparé des aminoacétals de formule $R—C_6H_4—NH—CH(R')—CH(OC_2H_5)_2$ par action des organomagnésiens sur les N-aryliminoacétals obtenus par condensation du monoacétal du glyoxal avec l'aniline et les toluidines.

Dans le but d'étudier leur comportement vis-à-vis des réactifs de cyclisation, nous avons recherché une méthode générale de synthèse des N-arylaminoacétals diéthyliques α-substitués de formule (I) :

$$R—C_6H_4—NH—CH(R')—CH(OC_2H_5)_2 \quad \text{(I)}$$

Le N-phénylaminoacétal lui-même (R=R'=H) a été préparé par plusieurs auteurs par action du chloracétal ou du bromacétal sur l'aniline dans diverses conditions [1]. On trouve également, dans la littérature chimique, la préparation par des procédés analogues du para et de l'ortho-méthylphényl-aminoacétal [2]. Par contre, aucun des dérivés α-substitués du type (I) n'a été, à notre connaissance, signalé.

Pour aboutir à ces composés, nous avons songé à utiliser une méthode analogue à celle qui permet de préparer aisément les N-benzylaminoacétals α-substitués par action des organomagnésiens sur les N-benzylidène amino-acétals [3]. On pouvait penser, en effet, que les N-phényliminoacétals (II) se comporteraient comme les N-benzylidène aminoacétals en donnant lieu à la réaction d'addition suivante :

$$\underset{\text{(II)}}{R—C_6H_4—N=CH—CH(OC_2H_5)_2} \xrightarrow[\text{puis hydrolyse}]{+R'—MgX} \underset{\text{(I)}}{R—C_6H_4—NH—CH(R')—CH(OC_2H_5)_2}$$

C'est effectivement ce qui se produit et nous avons pu préparer ainsi, avec d'excellents rendements, un certain nombre d'arylaminoacétals α-substitués à partir des iminoacétals dérivant de l'aniline et des trois toluidines.

A. Préparation des N-aryliminoacétals (II). — Après avoir essayé sans succès d'obtenir ces composés à partir des N-arylaminoacétals correspondants nous avons utilisé, pour les préparer, l'action du monoacétal du glyoxal sur l'aniline et ses homologues [4],

$$R—C_6H_4—NH_2 + OCH—CH(OC_2H_5) \rightarrow H_2O + R—C_6H_4—N=CH—CH(OC_2H_5)_2.$$

Le monoacétal du glyoxal a été préparé par oxydation de l'aldéhyde glycérique sous l'action du tétracétate de plomb [5].

La condensation avec l'aniline et ses homologues s'effectue au sein du toluène entre des quantités équimoléculaires des deux produits. La réaction débute à la température ordinaire et est assez fortement exothermique; on la rend complète en chauffant à reflux pendant 1 h puis on chasse le solvant par distillation et fractionne sous pression réduite. Les produits obtenus sont des liquides incolores et stables.

Iminoacétals obtenus [formule (II)].

R.	Formule brute.	Constantes physiques.	Rdt (%).
H................	$C_{12}H_{17}O_2N$	$É_{15}$ 139-140°; d_4^{20} 1,035; n_D^{20} 1,521	82
CH_3 (ortho)......	$C_{13}H_{19}O_2N$	$É_{14}$ 151-152°; d_4^{20} 0,987; n_D^{19} 1,510	73
CH_3 (méta).......	$C_{13}H_{19}O_2N$	$É_{15}$ 147-148°; d_4^{20} 0,998; n_D^{21} 1,505	74
CH_3 (para).......	$C_{13}H_{19}O_2N$	$É_{16}$ 155-156°; d_4^{21} 1,006; n_D^{24} 1,513	73

B. Préparation des N-arylaminoacétals α-substitués (I). — Les iminoacétals précédents réagissent vivement dès la température ordinaire sur les organomagnésiens. Avec CH_3MgI, C_2H_5MgBr et C_6H_5MgBr, nous avons obtenu les N-phényl et N-(méthylphényl) aminoacétals substitués correspondants avec des rendements de l'ordre de 60 à 70 % par rapport à l'aminoacétal mis en œuvre.

Préparation du N-phényl α-éthylaminoacétal diéthylique (I, R = H, R′ = C_2H_5). — A la solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium obtenue à partir de 16,4 g (0,15 mole) de bromure d'éthyle et 3,6 g de magnésium, on ajoute goutte à goutte, en agitant et refroidissant une solution de 21 g (0,1 mole) de N-phénylaminoacétal diéthylique dans 30 cm³ d'éther anhydre. Après addition complète, on chauffe à reflux pendant 1 h puis on abandonne jusqu'au lendemain à la température du laboratoire. On hydrolyse sur glace en présence de NH_4Cl et après extraction à la façon habituelle et fractionnement on isole 20,3 g de N-phényl α-éthylamino-acétal diéthylique, liquide incolore $É_{13}$ 148-149°.

Analyse : $C_{14}H_{23}O_2N$, calculé %, C 70,87; H 9,77; N 5,90; trouvé %, C 70,63; H 9,42; N 6,17.

Combinaison avec l'isocyanate de phényle. — On obtient une phénylurée de formule

$$C_6H_5—NH—CO—N\begin{cases} C_6H_5 \\ \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}—CH(OC_2H_5)_2 \end{cases} \qquad (F\ 102^o)$$

Analyse : $C_{21}H_{28}O_3N$, calculé %, C 70,77; H 7,92; N 7,86; trouvé %, C 70,44; H 8,00; N 8,13.

Le tableau suivant donne les caractéristiques physiques des différents aminoacétals préparés par mise en œuvre de la méthode indiquée.

$$R—C_6H_4—NH—CH\begin{matrix} ↗CH(OC_2H_5)_2 \\ ↘R' \end{matrix}$$

R.	R′.	Formule brute.	Rdt (%).	Constantes physiques.	Phénylurée (action de $C_6H_5.N{=}CO$) F (°C).
H	CH_3	$C_{13}H_{21}O_2N$	66	$É_{13}$ 143-144°; d_4^{23} 0,988; n_D^{22} 1,507	72-73
H	C_2H_5	$C_{14}H_{23}O_2N$	86	$É_{13}$ 148-149°; d_4^{18} 0,987; n_D^{20} 1,506	102
H	C_6H_5	$C_{18}H_{23}O_2N$	70	$É_1$ 127-128°; d_4^{20} 1,045; n_D^{25} 1,549	112-113
CH_3 (ortho)....	CH_3	$C_{14}H_{23}O_2N$	72	$É_{13}$ 149-150°; n_D^{22} 1,503	
CH_3 (ortho)....	C_2H_5	$C_{15}H_{25}O_2N$	62	$É_{10}$ 149-150°; d_4^{18} 0,960; n_D^{20} 1,506	–
CH_3 (ortho)....	C_6H_5	$C_{19}H_{25}O_2N$	62	F 53-54°	
CH_3 (méta).....	CH_3	$C_{14}H_{23}O_2N$	72	$É_{15}$ 151-152°; d_4^{17} 0,975; n_D^{16} 1,506	62
CH_3 (méta).....	C_2H_5	$C_{15}H_{25}O_2N$	71	$É_{14}$ 153-155°; d_4^{18} 0,946; n_D^{18} 1,503	–
CH_3 (méta).....	C_6H_5	$C_{19}H_{25}O_2N$	69	$É_1$ 140-141°; d_4^{21} 1,036; n_D^{20} 1,547	–
CH_3 (para).....	CH_3	$C_{14}H_{23}O_2N$	73	$É_{14}$ 155-156°; d_4^{22} 0,980; n_D^{22} 1,505	82
CH_3 (para).....	C_2H_5	$C_{15}H_{25}O_2N$	64	$É_{15}$ 162-163°; d_4^{20} 0,976; n_D^{24} 1,500	83
CH_3 (para).....	C_6H_5	$C_{19}H_{25}O_2N$	69	F 68°	

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) A. Wohl et M. Lange, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 4727; E. Janetzky, P. Verkade et Frl. Meerburg, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 66, 1947, p. 317; R. Jones, Ed. Kornfeld, K. Mc Laughin et R. Anderson, *J. Amer. chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4000.

(2) E. Janetzky, *loc. cit.*; C. Räth, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 57, 1924, p. 550.

(3) R. Quelet, J. Hoch et Mlle N. Vinot, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1583.

(4) Cette réaction a déjà été utilisée pour obtenir les N-benzyliminoacétals par Schlittler et Müller, *Helv. chim. Acta*, 31, 1948, p. 916.

(5) H. O. L. Fischer et E. Baer, *Helv. chim. Acta*, 18, 1935, p. 514.

(*Laboratoire de Chimie organique* II, *Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des δ-hexène-2 olides. Synthèse de la dihydro-5.6 triméthyl-4.6.6 pyrone-2.* Note (*) de

Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dérivé chloromagnésien de l'acétate de tertiobutyle se fixe sur le C=O de l'oxyde de mésityle, en donnant le diméthyl-3.5 hexène-4 ol-3 oate de tertiobutyle qui, en présence de HCl concentré, se cyclise en dihydro-5.6 triméthyl-4.6.6 pyrone-2. Celle-ci, synthétisée pour la première fois, présente, comme l'acide parasorbique, une activité inhibitrice de croissance de tissus végétaux.

Dans une précédente Communication [1], nous avons signalé que les dérivés halogénomagnésiens des esters d'alcool tertiaire : $XMgCH_2{-}COOC\lessgtr$, obtenus par action d'un halogénure d'alcoylmagnésium α-ramifié sur l'ester correspondant, se fixent sur le groupe carbonyle des aldéhydes α-β-éthyléniques permettant de préparer aisément des esters β-hydroxylés γ-δ-éthyléniques. Ces derniers, soumis à l'ébullition en présence d'acide chlorhydrique concentré dans le dioxanne, subissent une hydrolyse et une déshydratation simultanées qui les transforment, avec d'excellents rendements, en acides diéthyléniques conjugués. A titre d'exemple nous avons décrit une préparation avantageuse de l'acide sorbique.

En essayant d'effectuer, par le même procédé, la condensation du dérivé chloromagnésien de l'acétate de tertiobutyle sur une *cétone* α-β-éthylénique, l'*oxyde de mésityle*, nous avons effectivement obtenu 65 % de *diméthyl-3.5 hexène-4 ol-3 oate de tertiobutyle*, ($C_{12}H_{22}O_3$) :

$$CH_3{-}COOC(CH_3)_3 + iC_3H_7MgCl \rightarrow MgClCH_2{-}COOC(CH_3)_3 + C_3H_8\nearrow$$

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3 + MgClCH_2{-}COOC(CH_3)_3$$

$$\xrightarrow{(+H_2O)} (CH_3)_2C{=}CH{-}COH(CH_3){-}CH_2{-}COOC(CH_3)_3$$

$É_{1,5}$ 72-73°; n_D^{25} 1,4400; d_4^{25} 0,929; R. M. 60,71 (calculé 60,33). C %, calculé 67,25; trouvé 67,29; H %, calculé 10,35; trouvé 10,28.

Mais l'hydrolyse déshydratante ne nous a pas fourni l'acide diméthyl-3.5 hexadiène-2.4 oïque attendu. Nous avons isolé un composé huileux incolore : $É_1$ 84-85°; n_D^{25} 1,4720; d_4^{25} 1,014, dont les caractéristiques spectroscopiques dans l'ultraviolet : $\lambda_{max}^{alcool} = 220\ m\mu$; $\varepsilon = 8\,700$, ne sont pas celles d'un acide diéthylénique conjugué mais plutôt celles d'un acide ou d'un ester α-β-éthylénique. Cependant, l'analyse élémentaire, qui correspond à un corps de formule brute $C_8H_{12}O_2$, montre que le groupe $-OC(CH_3)_3$ a disparu et les vibrations caractéristiques d'une fonction acide libre n'apparaissent pas sur le spectre infrarouge. L'existence, dans ce dernier, d'une bande à 1 710 cm^{-1}, suggère une structure de δ-lactone α-β-éthylénique [2] compatible également avec le spectre d'absorption ultraviolet.

Nous avons, en effet, pu caractériser le corps isolé comme la *dihydro*-5.6 *triméthyl*-4.6.6 *pyrone*-2, ($C_8H_{12}O_2$) :

```
              CH3
               |
               C
           ↗       ⟍⟍
      H2C              CH
       |                |
H3C⟍   |                |
      C                CO
H3C⟋     ⟍          ⟋
              O
```

R. M. 38,65 (calculé 38,13). C %, calculé 68,54; trouvé 68,50; H %, calculé 8,62; trouvé 8,57.

Elle se forme avec un rendement de 65 % par rapport à l'hydroxyester et résulte vraisemblablement d'une cyclisation de l'hydroxyacide correspondant accompagnée d'une déshydratation de l'hydroxy-3 tétrahydropyrone-2 intermédiaire (3).

A notre connaissance, la synthèse de la dihydro-5.6 triméthyl-4.6.6 pyrone-2 n'avait pas encore été effectuée et la littérature fait seulement mention de deux corps voisins. Young (4) a préparé l'olide β-γ-éthylénique correspondante, par condensation de l'oxyde de mésityle avec le cétène, en présence de fluorure de bore, mais n'a pas opéré la transformation en composé α-β-éthylénique. Plus récemment, Lacey (5) a obtenu la dihydro-5.6 triméthyl-4.6.6 *acétyl*-3 pyrone-2, en faisant réagir le diacétone alcool avec le dicétène, puis en cyclisant le cétoester

$$CH_3—CO—CH_2—COOC(CH_3)_2—CH_2—CO—CH_3$$

sous l'influence de la potasse alcoolique.

La synthèse d'une dihydro-5.6 pyrone-2, telle que nous avons pu la réaliser par cyclisation directe d'un ester β-hydroxylé γ-δ-éthylénique, est intéressante du double point de vue pratique et théorique.

A. Depuis une quinzaine d'années, l'attention des biochimistes s'est beaucoup portée sur les pyrones de ce type qui exercent des effets physiologiques importants et très variés allant de l'inhibition de croissance de certains tissus animaux et végétaux à une activité bactéricide, insecticide, vermifuge, hémorragique, etc. (6). La plus étudiée de ces substances est la dihydro-5.6 méthyl-6 pyrone-2 (δ-hexène-2 olide ou acide parasorbique) dont la variété naturelle, dextrogyre, peut être retirée notamment du jus de sorbes ou de l'extrait de malt (7), (8) et qui, indépendamment de sa configuration stéréochimique, se comporte comme un inhibiteur différentiel de croissance très actif pour les tissus animaux et végétaux.

Les premiers essais effectués avec la dihydro-5.6 triméthyl-4.6.6 pyrone-2 sur la croissance des plantules de cresson (9) indiquent également un effet modérateur important.

B. La seule méthode générale de synthèse des dihydro-5.6 pyrones-2 existant à l'heure actuelle est due à Haynes et Jones (10) qui réalisent

une hydrogénation partielle d'un acide α-β-acétylénique δ-hydroxylé suivie d'une cyclisation par distillation. Cette technique donne de bons résultats, mais la préparation des acides acétyléniques hydroxylés eux-mêmes nécessite plusieurs étapes assez délicates qui font baisser sensiblement les rendements globaux. C'est pourquoi il serait plus avantageux de partir des acides ou des esters β-hydroxylés γ-δ-éthyléniques, plus facilement accessibles. Jusqu'ici, on avait simplement constaté la présence de petites quantités de dihydro-5.6 pyrones-2 dans les résidus de synthèses d'acides diéthyléniques ([11]), ([12]), ([13]), effectuées notamment par le procédé de Dœbner. Le résultat que nous avons obtenu avec le diméthyl-3.5 hexène-4 ol-3 oate de tertiobutyle montre que la cyclisation des hydroxyesters de ce type peut devenir une méthode de préparation fructueuse pour les lactones considérées.

Nous poursuivons nos essais afin de généraliser cette synthèse et nous avons déjà constaté que la nature tertiaire de l'ester paraît jouer un rôle déterminant dans le phénomène de cyclisation, tandis que le caractère tertiaire de la fonction alcool semble exercer simplement un effet favorable.

(*) Séance du 27 avril 1959.

([1]) Y. Maroni-Barnaud, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1349.
([2]) L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons, New-York, 1954.
([3]) U. Eisner, J. A. Elvidge et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1372.
([4]) F. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1346.
([5]) R. Lacey, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 816.
([6]) L. H. Haynes, *Quart. Rev.*, 2, 1948, p. 94.
([7]) R. Kuhn, D. Jerchel, F. Moevus, E. F. Müller et H. Lettre, *Naturwissenschaften*, 31, 1943, p. 468.
([8]) P. B. Medawar, G. M. Robinson et R. Robinson, *Nature*, 151, 1943, p. 195.
([9]) C. Bulard, Faculté des Sciences de Dijon, Communication privée.
([10]) L. H. Haynes et E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 954.
([11]) Fittig et Perrin, *Ann. Chem.*, 283, 1894, p. 318.
([12]) O. Doebner, *Ber. dstch. Chem. Ges.*, 33, 1900, p. 2140.
([13]) R. Joly et G. Amiard, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 139.

GÉOLOGIE. — *Le rôle du sous-sol gelé quaternaire dans le modelé des plateaux bourguignons.* Note (*) de M. **Raymond Ciry**, présentée par M. Charles Jacob.

Entre Dijon et Châtillon s'étend une région de plateaux dessinant une large voûte surbaissée que dissèquent sur le versant parisien la Haute-Seine et ses affluents et sur le versant méridional les artères du bassin de la Tille. Ces plateaux sont essentiellement constitués par des calcaires appartenant à divers étages du Jurassique : Bajocien, Bathonien, Callovien, Rauracien, ce dernier se rencontrant seulement sur le versant dijonnais. Localement, dans le Duesmois, entre Baigneux-les-Juifs et Villaines, affleurent toutefois à leur surface des dépôts marneux à *Ostrea acuminata* du Bajocien supérieur.

Les différents calcaires de la région sont généralement très diaclasés et éminemment perméables. Des organes d'absorption tels que dolines, avens, gouffres, n'y sont pas rares. Les précipitations atmosphériques se trouvent rapidement entraînées vers la profondeur et aucune eau ne ruisselle longtemps à l'air libre. Les zones occupées par les marnes à *Ostrea acuminata* sont les seules aujourd'hui à posséder un réseau hydrographique fonctionnel; encore celui-ci s'assèche-t-il complètement lorsqu'il pénètre, vers l'aval, en territoire calcaire.

Les plateaux bourguignons offrent dans l'ensemble un modelé assez uniforme, comportant de larges ondulations, des vallonnements très ouverts, des croupes ou des buttes peu élevées. Le tout dégage une impression de sénilité.

Localement, par contre, inscrit dans ces surfaces usées, se montre un réseau de petites vallées jeunes qui, bien que fossiles et non fonctionnelles, ont conservé une grande fraîcheur et reviennent à un cycle d'érosion récent, brusquement interrompu dans son évolution. Ce réseau se développe surtout à la périphérie des tables calcaires qu'il entaille profondément, pour se poursuivre sur les talus par des vallons encaissés, à morphologie torrentielle. Le terme de « combe » est employé dans la région pour désigner ses échancrures qui limitent des promontoires ayant parfois servi à l'installation de sites préhistoriques.

Ce réseau est bien représenté tant sur la bordure méridionale des plateaux du versant dijonnais que plus au Nord, de part et d'autre de la vallée du Suzon. Dans le Châtillonnais, les profondes vallées sèches qui prolongent au-delà des points de perte les artères encore fonctionnelles du Duesmois appartiennent au même système; elles offrent toutefois la particularité d'être plus développées et surtout d'être tapissées d'alluvions caillouteuses.

Ces observations montrent, en définitive, qu'à une époque relativement récente, dans le Quaternaire, les plateaux s'étendant entre Dijon et Châtillon comportaient un drainage superficiel actif, en cours d'évolution et qui soudainement a cessé de fonctionner. Or l'existence d'un tel réseau paraît peu compatible avec la nature karstique des plateaux, même sous un climat plus pluvieux que le climat actuel, du moins si les massifs calcaires avaient, à l'époque, le même pouvoir absorbant qu'aujourd'hui. Une question dès lors se pose : celle d'une modification possible de ce pouvoir absorbant.

On connaît depuis longtemps, aussi bien à la surface des plateaux que sur leurs talus, de fins cailloutis calibrés qui ont été reconnus depuis être d'origine cryoclastique (grèves). Des phénomènes de solifluction y ont été également signalés. Enfin, dans une Note récente, j'ai indiqué en de nombreux points, l'existence de sols cryoturbés. En un mot, toute la région a donc connu, au Quaternaire, un climat périglaciaire à la faveur duquel il a dû se constituer un sous-sol gelé.

En imperméabilisant les calcaires, le gel a pu dès lors oblitérer momentanément le caractère karstique des plateaux qui se sont trouvés soumis, en conséquence, à une érosion normale par les eaux courantes résultant des fusions saisonnières : c'est à cette phase d'érosion que se rattacherait le réseau de vallées étudié.

Si l'existence d'un sous-sol gelé fournit une explication au problème de la formation d'un réseau de vallées normales à la surface de plateaux calcaires privés congénitalement d'écoulements superficiels, sa disparition rend compte, par ailleurs, de la fin prématurée de ce même réseau, frappé en pleine évolution.

Lorsque le réchauffement généralisé de la fin du Paléolithique a provoqué la fusion du tjäle, les plateaux, en effet, ont retrouvé leur caractère karstique. Victorieusement concurrencé par le drainage souterrain, le système hydrographique qui avait pris naissance à leur surface s'est brusquement asséché. Il est mort en pleine jeunesse, et depuis n'a pas sensiblement modifié. Là où existaient des affleurements marneux, dans le Duesmois, les cours d'eau ont continué à couler dans le tronçon amont établi sur ces marnes ; ils y coulent encore. Mais ils se sont perdus en profondeur vers l'aval, en pénétrant dans les zones calcaires rendues à leur vocation percolante, et les zones de pertes n'ont pas dû sensiblement se déplacer depuis cette époque, sinon pour s'adapter aux fluctuations de la pluviosité.

Le changement de régime a eu sur l'ensemble de l'hydrographie de la région bien d'autres répercussions.

Le réseau souterrain, après les sévères périodes de maigre dues à la rétention par le gel, s'est vu réalimenté et des résurgences sont apparues ou ont recommencé à fonctionner. De ce moment datent, sous la forme où nous les connaissons, les nombreuses « douix » du Châtillonnais, en particulier celle de Laignes qui apparaît dans le prolongement d'une vallée

morte encombrée d'alluvions caillouteuses. Ses eaux, pour s'écouler, ont dû entamer le remblaiement alluvial, dégageant ainsi des terrasses en contre-bas desquelles elles ont étalé des limons, le seul matériel qu'elles puissent désormais entraîner.

La réadaptation n'a pas toujours été immédiate. Des difficultés d'écoulement se sont présentées, provoquant la formation de marécages, tantôt tourbeux (Laignes), tantôt à dépôts lacustres (craies lacustres de la vallée de la Tille ou des environs de Dijon).

L'âge du changement de régime peut être fixé approximativement. Il est postérieur au Paléolithique supérieur (Magdalénien) dont les restes archéologiques sont intéressés encore par des phénomènes de solifluction et antérieur au Néolithique dont les peuplades étaient installées sur les bords du marais tourbeux de Laignes.

Les effets du changement de régime s'observent naturellement en dehors du domaine des plateaux, notamment dans la « Côte », au Sud de Dijon. Ils peuvent y fournir la clé du brusque assèchement des combes étroites aux versants abrupts qui écorchent la façade calcaire au pied de laquelle s'allonge le vignoble.

(*) Séance du 27 avril 1959.

GÉOLOGIE. — *Découverte de roches volcaniques dans le socle paléozoïque du Nord de la France.* Note (*) de M. **Alexis Bouroz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Quatre sondages récents dans la région de Doullens (Somme) ont permis de recouper des roches intrusives et des coulées volcaniques (rhyolites, andésites, basaltes et tufs) dans le Paléozoïque. L'âge des coulées est vraisemblablement stéphano-permien ou peut-être légèrement antérieur.

Les recherches par sondages entreprises récemment au Sud du bassin houiller du Nord, dans le prolongement du synclinorium de Dinant en France, ont permis d'y préciser la structure du socle paléozoïque. Les terrains reconnus s'échelonnent du Gedinnien au Namurien supérieur (ce dernier avec sols de végétation et veinules de houille à 18 % de matières volatiles), série fortement plissée, mais sans faille importante. Les plis, allongés Nord-Ouest—Sud-Est, ont des flancs à pendages variant de 25 à 80°; la région axiale du Namurien, dans un de ces plis, s'enfonce jusqu'à près de 1500 m. Cette prospection a montré que le socle paléozoïque présentait, sous la Picardie et le Sud de l'Artois, une surface de pénéplanation d'une régularité remarquable : les courbes de niveau de cette surface, établies au début de la campagne d'après les renseignements donnés par les sondages anciens de la région, n'ont pratiquement pas été modifiées par les nouveaux, qui se sont insérés dans les courbes avec une erreur de dénivellation toujours inférieure à dix mètres. Quatre des sondages creusés dans la région de Doullens (Somme) présentent la particularité d'avoir rencontré des roches éruptives ([1]).

Sondage de Wavans (*Pas-de-Calais*). — X : 588 918, Y : 279 195, Z : +37,8 (coordonnées Lambert Nord, zone I). Entré dans le socle paléozoïque à 229 m, il a recoupé le Frasnien, sous faciès schisteux jusqu'à 320 m, puis calcaire jusqu'à 650 m. Les schistes gris verdâtre, fins (faciès schistes de Matagne) inclinés à 80° vers le Nord-Est, contiennent *Buchiola palmata* Goldf., *Cyrtospirifer Verneuili* Murch., *C. orbelianus* Abich et *C.* aff. *seminoides* Vern. Les calcaires, massifs, gris, beiges ou rosés, avec intercalations récifales, renferment de nombreux bryozoaires et coralliaires et les trois *Cyrtospirifer* cités ci-dessus. Leur pente varie de 45 à 80°. Sous 650 m, on a un calcaire givetien gris noir impur à *Stringocephalus Burtini* Defr. et nombreux coralliaires. Avec une pente de 25 à 80°, il a été recoupé jusqu'à 1509,30 m. Dans le Frasnien, entre 440,35 et 446, 10, 446,35 et 447,20, 460,05 et 460,75, s'insère une roche éruptive blanchâtre, qui, lardée de filonnets de calcite secondaire, porte la trace d'une circulation d'eau importante, comme les zones fracturées des calcaires encaissants. La roche montre une structure très altérée, à tendance doléritique avec quartz, feldspath pseudomorphosés en séricite et chlorite, cadavres

de microlithes, pâte brunâtre amorphe (peut-être ancien verre) contenant des lamelles de mica blanc et des minéraux vermiculés. L'altération empêche de définir cette roche avec certitude. Elle est nettement intrusive dans le calcaire frasnien.

Sondage de Gézaincourt (*Somme*). — X : 559 461, Y : 271 072, Z : + 99,7. Le Paléozoïque, atteint à 325,5 m, montre une alternance de schistes gris bleuté et de calcaires récifaux rouge lie-de-vin jusqu'à 358,5 m, fin du sondage. Le calcaire est daté par *Spirifer speciosus* von Buch de l'Eifélien. Les pendages vers le Nord-Est varient de 25 à 80°. Une rhyolite sphérolitique altérée, intrusive, recoupée de 336,60 à 337,80, de 351 à 352,15, de 352,80 à 353, 50, de 353, 60 à 353,95 et de 356,50 à 356,70, traverse le calcaire rougeâtre dans tous les sens; une pellicule de fine argile verte sépare la rhyolite du calcaire. En lame mince, on trouve du quartz dans une pâte en voie de dévitrification, de grands cristaux secondaires de plagioclase (albitisation), de la chlorite verte dans les fentes et de la calcite due à la circulation des eaux.

Sondage d'Orville (*Pas-de-Calais*). — X : 604 776, Y : 267 655, Z : + 130,8. A Orville, la sonde est entrée directement sous le Bathonien dans une coulée d'andésite, recoupée sur 44 m, de 385,8 à 430,10. En lame mince, la pâte est extrêmement fine jusqu'à 401 m; en dessous, elle devient microlithique, les microlithes se présentent souvent en amas tourbillonnaires; vers 429 m, nombreuses petites vacuoles dans la pâte. Les plagioclases sont constitués par de l'andésine. On trouve assez fréquemment des pyroxènes, notamment de l'augite, de rares cristaux d'olivine et vers le sommet, des cadavres de phénocristaux en serpentine et en goethite; l'épidote y est fréquente, mais, d'une façon générale, l'altération semble diminuer avec la profondeur.

Sondage de Sarton (*Pas-de-Calais*). — X : 606 319, Y : 268 832, Z : + 95,3. A Sarton, comme à Orville, la sonde est entrée directement sous le Bathonien dans une andésite à 331,50 m, et a été arrêtée à 500,10 m sans sortir d'un édifice éruptif complexe. Une première étude à divers niveaux a permis de reconnaître : à 347 m, une andésite verdâtre à faciès paléovolcanique analogue à celle d'Orville; vers 378 m, un passage de tuf brun rougeâtre, hétérogène avec nombreuses amygdales de roche éruptive consolidée; vers 390 m, un basalte vert foncé, à olivine, de faciès paléovolcanique; vers 465 m, un basalte gris verdâtre à tendance doléritique, à pyroxènes poecilitiques; vers 494 m, un tuf brun violacé et enfin, vers 500 m, un basalte amygdalaire gris verdâtre paraissant extrêmement frais en lame mince.

Age des venues éruptives. — Des roches intrusives de Wavans et Gézaincourt, on peut dire seulement qu'elles sont postérieures à l'âge des terrains encaissants : Frasnien à Wavans, Eifélien à Gézaincourt. Pour Orville et Sarton, le problème peut être serré de plus près : leur édifice complexe de coulées et de tufs est incorporé au socle paléozoïque et a subi la même pénéplanation. Celle-ci était déjà très avancée au Trias et même à la fin

du Permien : le sondage de Nibas (X : 547 040, Y : 264 120, Z : 90,2) a recoupé du Permien sub-horizontal de 618,50 à 966 m; en comparant ses faciès à ceux du Permien des régions voisines, en particulier de Normandie, il est probable qu'on ait à Nibas de l'Autunien : conglomérats à la base, puis argiles silteuses ou micacées brun rougeâtre, beiges, verdâtres ou grises, avec quelques bancs intercalés de calcaire franc ou marneux (et des indices charbonneux à 726 m). Des récurrences conglomératiques, notamment de 670 à 710 m, pourraient marquer le début du Saxonien. En se basant donc sur la présence simultanée du Permien de Nibas et des roches éruptives d'Orville et Sarton sous la même surface d'érosion triasique, l'âge le plus récent qu'on puisse attribuer à ces roches éruptives est le Permien. D'autre part, alors que l'ensemble du Paléozoïque, Permien excepté, est fortement plissé, les coulées semblent être restées voisines de l'horizontale et reposent sur le synclinal à flancs très redressés de Doullens qui contient, un peu au Nord-Ouest de cette ville, du Namurien profond. On peut en conclure qu'elles sont certainement post-namuriennes.

En résumé, à l'intérieur du socle paléozoïque du Nord de la France, le Permien de Nibas et les épanchements d'Orville-Sarton ont seuls échappé à l'orogenèse hercynienne; on peut donc, en première approximation, assigner aux épanchements un âge antétriasique, mais postérieur à la phase asturienne du plissement hercynien, c'est-à-dire un âge stéphano-permien. Reste l'hypothèse d'un plissement hercynien éventuellement plus ancien dans la région de Doullens que dans le houiller du Nord de la France, ce qui n'est pas impossible (phase sudète accompagnée d'une montée générale des roches profondes); dans ce cas, les épanchements pourraient avoir un âge un peu plus ancien, peut-être westphalien.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Les déterminations pétrographiques sont dues à M. J. Jung, Professeur à la Sorbonne et celles de la faune dévonienne à Mlle D. Le Maître, Professeur à la Faculté Libre des Sciences de Lille.

(*Service Géologique des Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur l'anisotropie magnétique dans les roches déformées, et la nature de leur aimantation rémanente naturelle.* Note (*) de M. **Lucien Daly**, présentée par M. Charles Maurain.

Les aimantations rémanentes naturelles (A. R. N.) des roches métamorphiques, dont la direction est liée au plan de schistosité, sont d'une nature différente des aimantations habituelles : rémanente visqueuse (A. R. V.), rémanente isotherme (A. R. I.), thermorémanente (A. T. R.). Ces roches présentent, en outre, une anisotropie très grande d'aimantation rémanente provoquée.

Ayant en vue des applications paléomagnétiques et tectoniques, je me suis proposé d'étudier les aimantations rémanentes des roches métamorphiques aussi bien que des roches ayant subi des déformations purement tectoniques, dont l'étude structurologique est actuellement du domaine de la « pétrofabric ».

Le début de cette étude porte exclusivement sur des roches à structure visible à l'œil nu : phyllades, micaschistes supérieurs et inférieurs et gneiss, provenant du massif des Maures et des îles d'Hyères (île de Port-Cros). Au total une cinquantaine d'échantillons ont été recueillis en repérant leur position selon une méthode sommaire dérivée de celle décrite par E. Thellier et constamment utilisée dans son laboratoire. Les mesures ont été effectuées à l'Observatoire du Parc Saint-Maur à l'aide d'un appareil à induction, à rotation continue, de E. Thellier. Cet appareil permet de mesurer l'intensité, la direction et le sens de l'aimantation sur des échantillons pesant jusqu'à 1 kg. Sa sensibilité est très grande et permet d'atteindre une aimantation spécifique permanente σ de 10^{-7} u.é.m.C.G.S.

Dans ces conditions, la majorité des échantillons ayant des moments magnétiques globaux variant entre 1 et 10.10^{-3} u.é.m., la direction est définie à 2 ou 3 degrés près, précision bien suffisante compte tenu de la difficulté du repérage des plans de schistosité qui présentent souvent de légers gauchissements. Pour chaque échantillon, la direction d'aimantation ainsi mesurée et la trace du plan de schistosité sont reportés sur un diagramme à projection hémisphérique à égales surfaces. Une étude ayant intéressé jusqu'ici une trentaine des échantillons recueillis, a montré que l'A.R.N. est dirigée en général dans le plan de schistosité : l'écart correspondant varie entre 1 et 15° dans 70 % des cas et ne dépasse jamais 25°. La deuxième colonne du tableau donne ces écarts pour quelques échantillons.

Les aimantations étant d'intensité très faible, on pourrait penser qu'elles sont entièrement d'origine visqueuse. Cette viscosité est souvent relativement forte, mais d'une part sa partie principale se trouve éliminée par la méthode de mesure, avec retournement dans le champ terrestre [1], d'autre part l'extrapolation à la durée des temps géologiques donne des valeurs nettement inférieures à l'A.R.N.

Pour rechercher s'il s'agit d'A.T.R. ou d'A.R.I., j'ai employé les méthodes d'analyse mises au point au Laboratoire de Saint-Maur : réchauffement progressif et désaimantation par champs alternatifs. La désaimantation par champ alternatif est poussée jusqu'à 600 Oe. Dans la majorité des cas, ces A.R.N. ne perdent que 10 à 40 % de leur moment global. De plus, au cours de la désaimantation, la direction du moment magnétique ne varie pratiquement pas et accuse plutôt une tendance à se rapprocher du plan de schistosité, comme l'indique la colonne 3 du tableau.

L'allure des courbes de désaimantation par champs alternatifs, quoique régulière, ne rappelle ni celles des A.R.I., ni celles des A.T.R. qu'on observe habituellement. J'ai essayé de les comparer à celles obtenues pour des A.R.I. et des A.T.R. provoquées au laboratoire dans les roches étudiées elles-mêmes.

Les A.R.I. provoquées par un champ de 100 Oe sont de l'ordre de grandeur des A.R.N.; elles présentent une courbe de désaimantation caractéristique et disparaissent à 100 Oe alternatif, ce qui est en accord avec les lois de désaimantation établies par Mlle Rimbert [2]. On peut donc affirmer que l'A.R.N. n'est pas de nature A.R.I. En réalité, un phénomène important apparaît dans ces expériences d'aimantation provoquée : une très forte anisotropie magnétique allant de 5 à 1 selon le plan, et perpendiculairement au plan de schistosité. De telles anisotropies ne sont pas faites pour nous surprendre; elles étendent à un domaine plus vaste des observations déjà faites par A. Grabovsky et C. Brodskaya [3] sur des roches présentant une énorme anisotropie de structure (quartzites à lits de magnétite).

En ce qui concerne les A.T.R., que j'ai provoquées dans un champ de 1 Oe, je me suis limité à des températures assez basses, au maximum 400° C, afin, d'une part de ne pas altérer les propriétés magnétiques par des variations minéralogiques, d'autre part afin de respecter les températures auxquelles ont pu être soumises les roches au cours de leur histoire. Les A.T.R. communiquées sont très supérieures aux A.R.N. Elles sont réduites à 10 % de leur valeur initiale pour un champ alternatif de 600 Oe. Les courbes de désaimantation sont caractéristiques. Il semble donc qu'il faille rejeter également la nature A.T.R. des A.R.N. En réalité, comme pour les A.R.I., il apparaît des anisotropies très marquées, allant de 4 à 1, ce qui étend à toutes les aimantations provoquées le phénomène d'anisotropie magnétique.

Si l'aimantation naturelle était d'un type connu (A.R.V., A.R.I. ou A.T.R.) le simple fait de l'anisotropie permettrait d'expliquer qu'elle tend vers le plan de schistosité. Mais nous avons montré qu'elle était d'une autre nature, et sans doute faut-il en rechercher la cause dans les phénomènes du métamorphisme eux-mêmes. Cette A.R.N. pourrait être due à la recristallisation dans le champ magnétique terrestre comme l'idée s'en répand dans la littérature paléomagnétique; mais on s'explique mal ainsi la liaison

entre sa direction et le plan de schistosité. On pourrait également penser à un effet de pression, combiné ou non à un effet de température, ou à un effet de décompression lors de la remontée de la roche comme le suggèrent les travaux de J. W. Graham, qui mettent en évidence un effet de magnétostriction sur l'orientation magnétique ([4]). Cela n'exclut pas un remaniement cristallographique par glissement réticulaire analogue à celui qui est invoqué en pétrofabric.

Échantillons.	σ (10^{-6} u.é.m).	Écart avant désaimantation.	Écart après désaimantation.	Désaimantation en % (600 Oe).
0 Phyllade du Loli..........	65	25°	10°	35
19 » »	4	10	14	35
39 Micaschiste sup..........	17,3	16	15	11
V_1 » »	12,3	5	4	8
C_3 » »	14	12	1	80
C_4 » »	8,8	10	9	25
C_5 » »	12	15	7	30
29 » »	8,6	18	17	26
T_6 » »	87	3	3	10

(*) Séance du 27 avril 1959.

([1]) E. Thellier et Mme O. Thellier, *Ann. Géophys.*, 1, 1944, p. 37-52.

([2]) Mlle F. Rimbert, *Thèse*, Paris, 1958.

([3]) A. Grabovsky et C. Brodskaya, *Izvestia Acad. Sc. U. R. S. S.*, 8, 1958, p. 977-988.

([4]) J. W. Graham, Carnegie Inst. Washington, *Annual report of the director of the department of T. M.*, 1956-1957, p. 97-100.

(*Institut de Physique du Globe, Paris.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Pulsations telluriques et magnétiques pouvant être produites par les courants électriques maintenant la charge négative de la terre.* Note de M. **Gaston Grenet**, présentée par M. Charles Maurain.

On observe à Tamanrasset des courants telluriques de périodes voisines de la seconde dont l'amplitude a une variation diurne analogue à celle des orages équatoriaux africains : augmentation vers 11 h (T. U.), maximum l'après-midi, et diminution vers 20 h (T. U.) ou plus tard dans la nuit. La variation annuelle présente également un maximum caractéristique en été, alors que les orages équatoriaux sont plus proches de Tamanrasset.

L'examen des enregistrements permet de penser que si les orages sont bien la cause de ces pulsations telluriques, leur influence ne peut se traduire que par une action décroissant comme l'inverse de la distance. On constate en effet que les amplitudes du maximum journalier, par exemple, sont sensiblement trois fois plus fortes en juillet-août (1 mV/km) qu'en décembre-janvier (0,3 mV/km), tandis que la distance des foyers orageux à Tamanrasset varie approximativement dans un rapport inverse pour ces mêmes mois. On sait que la charge négative de la terre est maintenue grâce aux charges électriques transportées, lors des orages, de la terre vers l'ionosphère. Les courants produits ne sont probablement pas continus; on a donc le droit de les décomposer en un courant continu et des courants sinusoïdaux de périodes convenables. Ces courants vont se propager à partir de la zone orageuse tant dans la terre que dans l'ionosphère, chaque composante sinusoïdale y circulant respectivement à une profondeur et une hauteur déterminées par sa pulsation. A chacune des composantes correspond alors à la station d'observation une différence de potentiel tellurique, un champ magnétique et un champ électrique.

Soit θ la distance angulaire du foyer orageux à la station d'observation, R le rayon de la terre, ρ la résistivité du sol supposée uniforme, ω la pulsation de la composante alternative considérée. Les champs magnétique (H) tellurique (e) et électrique (E), sont respectivement

$$H = \frac{I}{R}\,\frac{1+\cos\theta}{\sin\theta},$$

$$e = \frac{I}{R}\,\frac{1+\cos\theta}{\sin\theta}\sqrt{\frac{\omega\rho}{4\pi}},$$

$$E = \frac{I}{\omega R^2}.$$

Pour les faibles distances on peut poser $D = R\theta$ et écrire

$$H = \frac{2I}{D} \quad \text{et} \quad e = \frac{2I}{D}\sqrt{\frac{\omega\rho}{2\pi}}.$$

L'ordre de grandeur du champ tellurique observé semble compatible avec cette théorie. Mais il faut bien remarquer que l'hypothèse d'une conductibilité uniforme du sol est inexacte et que la seule donnée du champ tellurique ne permet aucune conclusion rigoureuse.

Pour interpréter quantitativement les observations, nous nous proposons par la suite de mesurer la résistivité des couches superficielles du sol par les méthodes classiques et celle des couches profondes par la méthode magnéto-tellurique.

(Institut de Météorologie et de Physique du Globe de l'Algérie.)

OCÉANOGRAPHIE. — *Les grottes sous-marines obscures en Méditerranée.* Note (*) de MM. **Jacques Laborel** et **Jean Vacelet**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note récente (1) consacrée à l'étude des peuplements d'une grotte sous-marine de la région marseillaise, nous avons sommairement décrit un biotope assez spécial, caractérisé par une obscurité complète. Nous avons eu, depuis, l'occasion de visiter un certain nombre de ces grottes en Méditerranée occidentale et orientale, et nous avons constaté une grande uniformité apparente des conditions de milieu qui y règnent ainsi que des peuplements qui s'y développent. Nous donnons ici les premiers résultats de l'étude que nous avons entreprise.

Les huit grottes étudiées sont creusées dans des falaises calcaires, entre — 10 et — 40 m de profondeur; leur longueur va de 2 à 50 m environ; quatre d'entre elles sont situées en Méditerranée occidentale (calanque de Niolon et île Plane près de Marseille, île Sainte-Marguerite à Canne, et cap Falco aux Baléares), les quatre autres se trouvent sur la côte ouest de l'île de Corfou (Grèce). Toutes ont été explorées en scaphandre autonome avec éclairage artificiel.

Grâce à leur forme, ces grottes, ou portions de grottes, à ouverture unique, ne sont éclairées que très faiblement, ou même pas du tout : ce sont de longs boyaux s'enfonçant profondément dans la falaise, des salles situées après un étranglement, etc.

L'eau y est habituellement très limpide, même si la turbidité est forte à l'extérieur; le plancher est le plus souvent recouvert d'une épaisse couche de vase noirâtre. Ces deux faits semblent indiquer un hydrodynamisme faible; nous avons effectué plusieurs plongées par mer un peu forte à Niolon, et les vagues ne pénétraient jamais dans le boyau. Aussi pensons-nous que le renouvellement de l'eau des grottes étudiées et la mise en suspension du sédiment ne doivent se faire que par tempête.

Les peuplements sessiles. — Les peuplements caractéristiques des grottes et surplombs à éclairement diminué (biocœnose à *Corallium rubrum* et *Parazoanthus axinellæ*) se modifient très rapidement au fur et à mesure que la luminosité décroît. On peut distinguer deux zones :

1. *Une zone de transition*, encore faiblement éclairée, où les espèces de la biocœnose des grottes se raréfient; le taux de recouvrement des parois (de 100 % à l'extérieur) descend aux environs de 50 %, et les surfaces non peuplées sont recouvertes d'une couche ferrugineuse noirâtre. Les Spongiaires (surtout *Verongia cavernicola*, *Petrosia ficiformis* et *Ircinia fasciculata*) et deux Madréporaires communs, *Leptopsammia pruvoti* et *Caryophyllia schmidti*, sont encore assez abondants, mais *Corallium rubrum*, *Parazoanthus axinellæ* et les Gorgones disparaissent complè-

tement. On voit, par contre, se développer l'Éponge Pharétronide *Petrobiona massiliàna* Lévi et Vacelet ([2]), espèce relique caractéristique exclusive et très constante de ces grottes (seule la grotte du cap Falco, aux Baléares, en semble dépourvue); cette Éponge peut parfois recouvrir 20 % de la surface totale (Niolon). Le Madréporaire *Madracis pharensis*, auparavant considéré comme très rare en Méditerranée occidentale, mais commun dans l'ensemble des peuplements sciaphiles de la Méditerranée orientale, est fréquent en Provence dans cette zone.

2. *Une zone complètement obscure;* le taux de recouvrement des parois y tombe à moins de 20 %; la couche noire ferrugineuse citée plus haut (dont la formation semble assez rapide) occupe la surface laissée libre et tend à recouvrir par la base les organismes calcifiés, en se déposant sur les parties mortes au fur et à mesure de la croissance. La faune sessile est essentiellement représentée par des Annélides (*Hydroides norvegica*, *Serpula concharum*, *Placostegus tridentatus* ?, *Pomatostegus polytrema*), quelques rares Spongiaires de petite taille, pour la plupart formes chétives d'espèces exubérantes à l'extérieur, quelques *Petrobiona*, et des Madréporaires. La voûte est perforée par de nombreux *Lithodomus lithophagus*. Nous avons effectué des prélèvements de fragments rocheux pour suivre dans le temps la reconstitution de la couche ferrugineuse, dont le mode et les causes de formation (peut-être sous action bactérienne) et l'influence sur les peuplements nous sont encore inconnus. Les espèces sont fixées sur cette couche qui ne semble pas avoir gêné l'installation des larves.

La faune vagile. — Elle se compose surtout de Crustacés : jeunes de *Palinurus elephas* (Fab.), *Galathea strigosa*, *Scyllarus arctus*, mais aussi quelques espèces moins communes : le Brachyoure *Herbstia condyliata*, le Mysidacé *Hemimysis lamornæ*, et surtout les deux belles crevettes *Stenopus scaber* (Niolon, Plane et Corfou) et *Parapandalus narval* (Fab.) (trouvée à Corfou). Ces deux dernières sont extrêmement abondantes dans les grottes obscures étudiées à Corfou en juillet et août. Nous avons observé plusieurs centaines d'individus de *Parapandalus narval*, dont la plupart portaient des œufs, dans une grotte de quelques mètres cubes; cette espèce, qu'on n'avait pas encore trouvée en Méditerranée orientale, est ordinairement récoltée par les chalutages profonds dans l'Ouest de la Méditerranée occidentale; sa présence dans ce biotope est peut-être liée à sa reproduction.

En conclusion, il s'agit là d'un peuplement très constant en Méditerranée; son originalité est due aux valeurs très faibles prises par les deux principaux facteurs abiotiques régissant la répartition des êtres marins, la lumière et l'agitation des eaux. Ces conditions sont assez défavorables aux peuplements sessiles, ainsi que l'indique la grande pauvreté quantitative de la faune (qui est à comparer à celle des substrats durs épibathyaux en Méditerranée). Les conditions de milieu des étages profonds sembleraient présenter des analogies avec celles des grottes obscures; J. M. Peres ([3])

a observé en bathyscaphe, au large du Portugal et du Japon, des surfaces rocheuses à faiblé recouvrement animal. Si quelques espèces arrivent à vivre dans ce biotope, c'est le plus souvent avec une vitalité réduite; seules, *Petrobiona massiliana* et, en Méditerranée occidentale, *Madracis pharensis*, y trouvent des conditions de vie plus favorables (et encore ne sont-ils abondants que dans les parties moyennes, légèrement éclairées). Pour la faune vagile, il ne s'agit, le plus souvent, que d'un refuge diurne. Toutes ces espèces forment vraisemblablement l'équivalent de ce que les Phytosociologues nomment un groupement permanent.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) J. Laborel et J. Vacelet, *Bull. Inst. Océan. Monaco*, 1958, p. 1120.

(2) J. Vacelet et C. Levi, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 318.

(3) J. M. Pérès, *Bull. Inst. Océan. Monaco*, 1959, p. 1134.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Distribution verticale de l'ozone atmosphérique d'après les observations de la bande* 9,6 μ. Note de M. **Ernest Vigroux**, présentée par M. André Danjon.

Des modifications, apportées à la méthode établie par Goody et ses collaborateurs [(1), (2), (3)], conduisent à une véritable distribution verticale de l'ozone et font apparaître comme paramètre le maximum de densité de O_3. Une comparaison entre les résultats fournis par les observations en infrarouge, d'après l'interprétation proposée, et un sondage chimique fait en même temps, est très satisfaisante.

En désignant par m la masse totale d'ozone par centimètre carré, au zénith, entre le sol et le niveau d'altitude h, à la pression p, il s'agit d'obtenir $\rho = dm/dh$ en fonction de h ou de p. Nous supposons que ρ n'a qu'un maximum et nous réduisons le problème à la recherche de trois régimes distincts, numérotés I, II, III : I s'étend à toute la troposphère, II va du niveau H de la tropopause au niveau Z du maximum de ρ, III est au-dessus.

En écrivant $dm = \varepsilon\, dp$, nous convenons de poser

$$\varepsilon_{\mathrm{I}} = a p^{-0,85}, \qquad \varepsilon_{\mathrm{II}} = b p^{x-1}, \qquad \varepsilon_{\mathrm{III}} = c p^{y-1}, \qquad \text{avec } y > 0.$$

Les six paramètres à déterminer a, b, c, x, y et Z sont liés par les six relations indépendantes qui expriment :

1° La continuité de ρ aux pressions H et Z; 2° l'égalité entre la masse totale m_0 d'ozone au zénith, mesurée directement et la somme des masses d'ozone dans les diverses couches; 3° l'approximation de Curtis $m_0\bar{p} = \Sigma\Delta(mp)_i$ (3); 4° la masse d'ozone au-dessus du niveau de 10 mb a une valeur connue M; 5° l'égalité, en émission, entre l'énergie calculée et l'énergie mesurée.

L'élimination de a, b, c donne deux équations entre x, y et Z où les variables x et y sont séparées; la résolution graphique est extrêmement facile. Z étant choisi, les deux équations donnent x et y et, à partir de là, tous les éléments permettant de calculer l'énergie émise (1). Si les résultats de ce calcul ne sont pas conformes aux valeurs observées, il faut recommencer avec une valeur différente de Z jusqu'à ce que la condition imposée par l'émission soit satisfaite.

Pour une pression de 814 mb au lieu de l'observation, H = 150 mb et M = 80.10^{-3} cm les deux équations finales sont

$$(1) \qquad m_0\left[80y\left(\frac{Z}{10}\right)^{y}\right]^{-1} - y^{-1} = 1,925\left(\frac{Z}{150}\right)^{x} + x^{-1}\left[1-\left(\frac{Z}{150}\right)^{x}\right],$$

$$(2) \qquad m_0\bar{p}\left[80y\left(\frac{Z}{10}\right)^{y}\right]^{-1} - Z(y+1)^{-1} = 782\left(\frac{Z}{150}\right)^{x} + Z(x-1)^{-1}\left[1-\left(\frac{Z}{150}\right)^{x-1}\right];$$

où m_0 est exprimé en 10^{-3} cm et les pressions en millibars.

D'autre part

$$c = 80.y.10^{-y}, \qquad b = c.Z^{y-x}, \qquad b = a.150^{-x+0,15}.$$

Les régimes I, II, III sont représentés par les courbes I, II, III de la figure 1. Le point de rencontre des deux courbes exponentielles II et III,

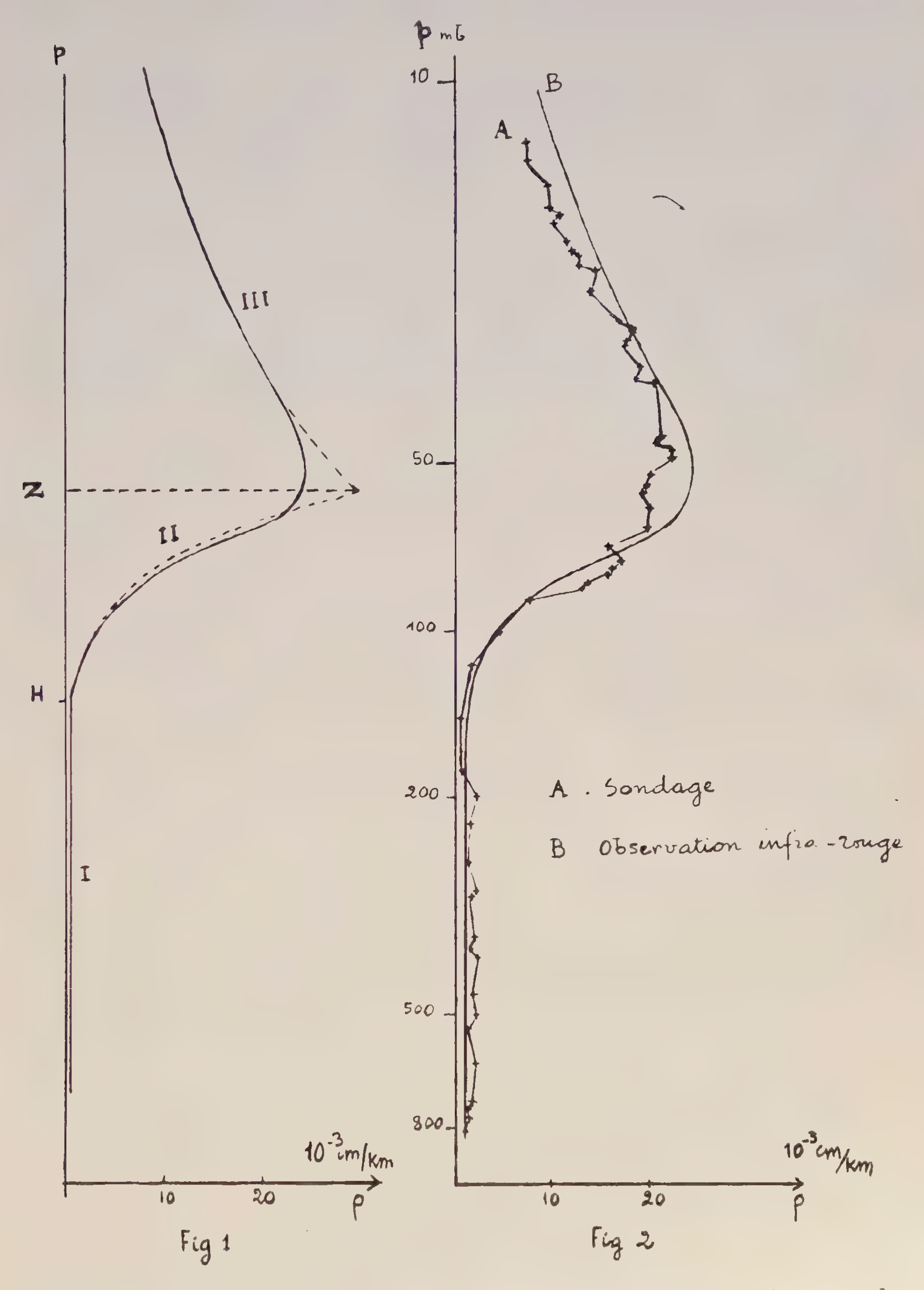


Fig 1

Fig 2

pour la pression Z, donne une discontinuité qui n'aurait pas de sens physique ici. Afin de l'éviter, nous convenons de déformer légèrement les deux courbes au voisinage de $p = Z$. Ceci entraîne un très petit dépla-

cement d'ozone de la région III dans la région II qui ne change rien à l'allure générale des résultats.

La vérification expérimentale est illustrée par les courbes de la figure 2 obtenues à partir d'observations réalisées simultanément à Arosa (altitude 1850 m) en Suisse, le 25 juillet 1958. Le sondage a été fait avec la collaboration et sous la direction du Docteur Brewer, de Clarendon Laboratory à Oxford. Les radiations infrarouges étaient analysées au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer, modèle 12 C, équipé avec un prisme en NaCl et un thermocouple. L'appareil Dobson, installé au Licht Klimatisches Observatorium d'Arosa, donnait $m_0 = 323$. L'observation en absorption de la bande 9,6 de l'ozone atmosphérique, en prenant le Soleil comme source, donnait $\bar{p} = 41$ mb. La valeur M = 80 représente la moyenne des résultats obtenus par le Docteur Dütsch, d'après l'Umkehr Effekt, au cours de la même période. La déformation des courbes autour de Z, mentionnée ci-dessus, entraîne ici un déplacement d'ozone égal à 6.10^{-3} cm, soit environ 2 %.

Les variations de Z et de $\bar{p}$ sont essentiellement différentes et celles de $\bar{p}$ ne traduisent pas bien les déplacements d'ozone. Lorsque, par exemple, l'émission augmente à m_0 constant, une partie de l'ozone doit évoluer de la zone froide II vers les zones adjacentes I et III qui sont plus chaudes. Le calcul confirme ce point de vue : a et c varient toujours dans le même sens, inverse de celui des variations de b. Les échanges d'ozone entre I et II sont plus faibles que les échanges entre II et III, mais à cause de la grande différence de pressions, il se produit dans l'expression de $\bar{p}$ une large compensation et Z varie beaucoup plus que $\bar{p}$. Z peut changer sans que $\bar{p}$ varie sensiblement. Il n'est pas impossible, en hiver, de trouver des cas où $\bar{p}$ et Z varient en sens contraires.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) R. M. Goody, *International ozone Commission Infra-red Panel*, septembre 1956 (Communication privée).

(2) R. M. Goody et W. T. Roach, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 82, 1956, p. 217.

(3) C. D. Walshaw et R. M. Goody, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 82, 1956, p. 177.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Phyllotaxie du* Sarothamnus scoparius *Koch.* Note (*) de M. **Pierre Vescovi**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Il est possible de déterminer, grâce à l'étude phyllotaxique de faibles anomalies, le nombre des hélices foliaires du *Sarothamnus scoparius* Koch. Cette plante présente très régulièrement trois hélices foliaires, soit dextres, soit senestres, le type à trois hélices senestres étant le plus fréquent.

Le *Sarothamnus scoparius* Koch. est un arbrisseau haut de 1 à 2 m, à nombreux rameaux dressés et verts présentant normalement cinq angles nets. Ces rameaux proviennent du développement des bourgeons axillaires formés à l'aisselle des feuilles de l'an passé; car le bourgeon terminal, après avoir produit une quarantaine de feuilles, meurt à la fin de l'été. L'année suivante, ce seront les bourgeons axillaires qui vont se développer à leur tour. Tous les rameaux produits sont orthotropes; ils portent des feuilles non stipulées; les inférieures sont trifoliolées et pétiolées, les supérieures simples et sessiles. (Parfois, certains bourgeons axillaires de rameaux de l'année se développent cette même année en rameaux assez courts portant uniquement des feuilles simples et sessiles.)

Phyllotaxie. — Sur les rameaux, les feuilles sont alternes et présentent entre elles, suivant la théorie de la spirale génératrice, un angle de divergence de 2/5. Les segments foliaires sont très nettement dessinés.

1. Si l'on recherche les hélices foliaires sur un rameau normal (type n° 1, *fig.* 1), on est amené à choisir entre trois dispositions phyllotaxiques possibles :

a. Deux hélices dextres; *b. trois hélices senestres* (dans ces deux possibilités, la contiguïté entre les segments foliaires d'une même hélice, ainsi que les contacts parastiques entre hélices différentes, se font par juxtaposition); *c. cinq hélices redressées en orthostiques*, les segments de chaque hélice étant alors exactement superposés.

2. Il existe des rameaux, normaux également (type n° 2, *fig.* 2), mais qui présentent des hélices de sens inversé par rapport au type n° 1 précédent : *deux hélices senestres, trois hélices dextres, cinq hélices redressées en orthostiques.*

Rien ne permettrait de choisir entre les possibilités phyllotaxiques de chacun de ces deux types, si certains rameaux ne présentaient des traces de perturbation légère dans le fonctionnement de leur apex (*fig.* 3, 4 et 7).

3. C'est ainsi que le rameau représenté sur la figure 3, du type n° 1 normal vers la base, montre, à partir d'un certain niveau, des segments foliaires plus étroits, ne venant plus au contact des segments foliaires de l'hélice voisine située à leur gauche. Tout se présente comme si les centres générateurs avaient initié plus rapidement des formations foliaires à insertion plus réduite dont les segments, plus étroits, se trouvent de ce fait

décalés par rapport aux segments des hélices voisines. Cette accélération dans le fonctionnement des centres générateurs apparue au 1/3 inférieur du rameau environ, se régularise peu à peu et disparaît vers le 1/3 supérieur du rameau : à partir de ce niveau, chaque segment foliaire occupe à nouveau le 1/5 de la circonférence de la tige. Un tel exemple de *rameau à phyllotaxie légèrement perturbée* nous oblige à choisir l'interprétation à *trois hélices foliaires senestres* dans le cas présent, si l'on veut respecter la contiguïté des segments sur une même hélice, contiguïté qui n'existerait plus si l'on interprétait le rameau comme présentant deux hélices dextres ou cinq orthostiques. Cette interprétation à trois hélices foliaires senestres peut être étendue à tous les rameaux normaux du type n° 1.

4. Le même genre de perturbation se retrouve sur des rameaux qui, dans leurs parties non perturbées, se rattachent au type n° 2 (*fig.* 4); ici également, l'anomalie nous conduit à choisir l'interprétation à *trois hélices foliaires, mais dextres*, pour respecter la contiguïté des segments foliaires d'une même hélice, interprétation valable pour tous les rameaux normaux du type n° 2.

5. Des coupes transversales dans des apex de rameaux des deux types confirment l'interprétation à *trois hélices foliaires* : certaines (*fig.* 5) montrent *trois hélices senestres*, d'autres (*fig.* 6) *trois hélices dextres*.

6. Une confirmation supplémentaire du nombre des hélices foliaires du *Sarothamnus scoparius* Koch. nous a été fournie par l'étude d'un rameau à la partie inférieure duquel les feuilles présentaient entre elles un angle de divergence de 3/8 (*fig.* 7), ce qui laissait le choix entre *trois hélices senestres, cinq hélices dextres* ou *huit hélices redressées en orthostiques*. Mais très rapidement, une régulation est apparue dans le fonctionnement des centres générateurs; les segments foliaires devenant plus larges, le sommet du rameau est revenu au type n° 1 normal à *trois hélices senestres*, la divergence 2/5 étant rétablie.

CONCLUSIONS. — Le *Sarothamnus scoparius* Koch. présente des rameaux, orthotropes uniquement, de deux types chez lesquels on peut mettre en évidence un nombre d'hélices foliaires toujours constant et égal à trois : chez les uns, les *trois hélices foliaires* sont *senestres* (c'est le cas le plus fréquent), chez les autres, elles sont *dextres*. Les deux anomalies envisagées (*fig.* 3 et 4) et qui semblent dues à une accélération temporaire dans le fonctionnement des centres générateurs, apparaissent alors que le rameau, qui a déjà subi un développement appréciable et est en pleine vigueur, se trouve sans doute dans des conditions optimales.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

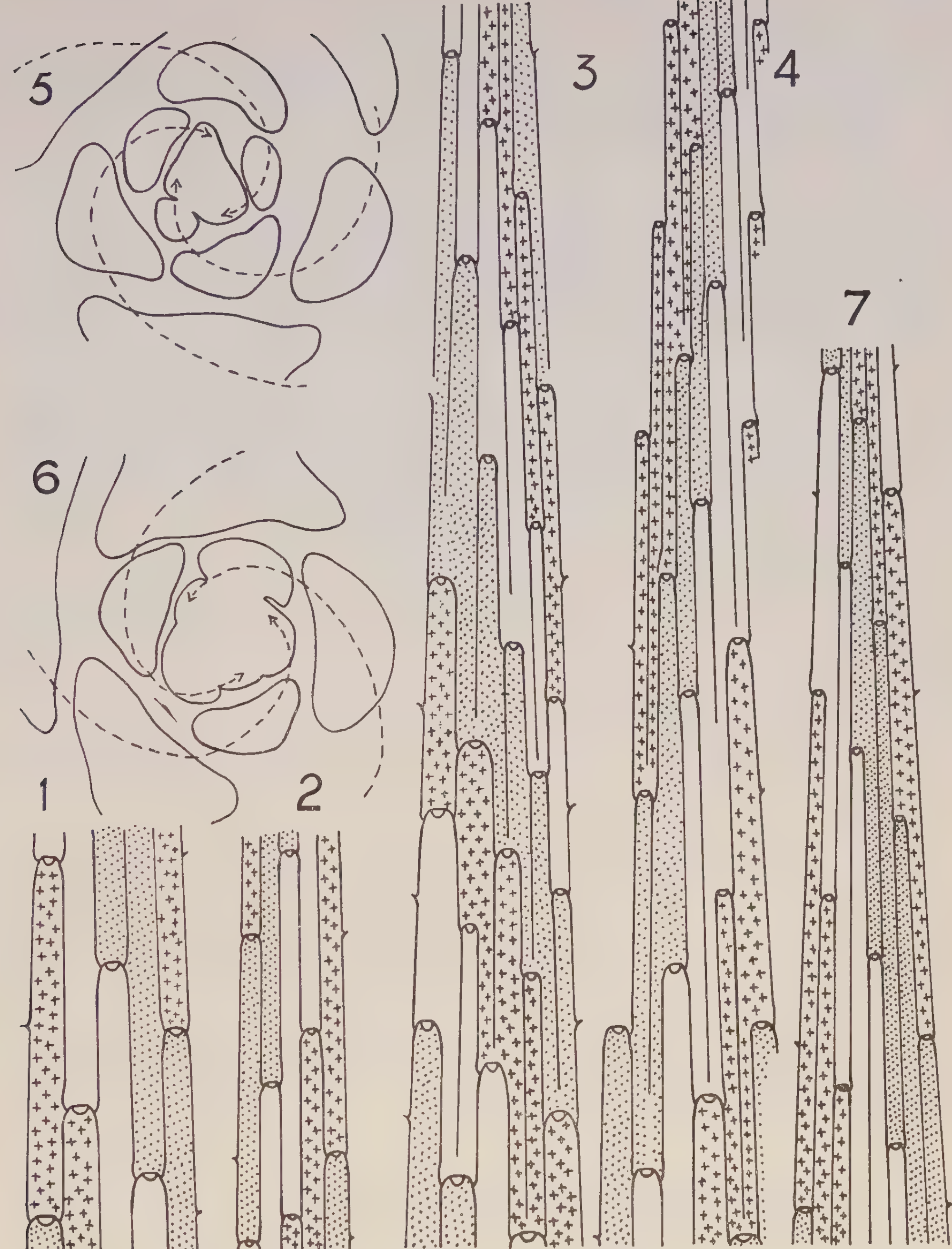


Fig. 1. — Rameau normal (type n° 1) à trois hélices foliaires senestres.
Fig. 2. — Rameau normal (type n° 2) à trois hélices foliaires dextres.
Fig. 3. — Rameau de type n° 1 anormal.
Fig. 4. — Rameau de type n° 2 anormal.
(Fig. 3 et 4, seule la portion du rameau présentant l'anomalie a été représentée; dans les deux cas l'anomalie porte principalement sur deux des trois hélices foliaires.)
Fig. 5 et 6. — Coupes transversales dans des apex de rameaux des deux types.
(Fig. 5 : rameau à trois hélices foliaires senestres; Fig. 6 : rameau à trois hélices dextres.)
Fig. 7. — Rameau de type n° 1 anormal (divergence 3/8 à la base) montrant le retour à la divergence 2/5 le nombre des hélices foliaires, senestres ici, étant toujours égal à 3.
(Fig. 1, 2, 3, 4 et 7 : étalement des rameaux dans un plan avec représentation semi-schématique des segments foliaires.)
Échelle : Fig. 1 et 2 : hauteur × 1/2, largeur × 1; Fig. 3, 4 et 7 : hauteur × 1/2, largeur × 1 1/2.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dormance et vieillissement des graines d'*Hyoscyamus muticus *L.* Note (*) de M. **Paul Binet**, présentée par M. Raoul Combes.

Au cours de leur conservation à sec, les graines d'*Hyoscyamus muticus* L. deviennent dormantes. Chez certaines graines la dormance est levée par la lumière, ou par le froid, ou par la scarification. Pour d'autres, il faut à la fois faire agir le froid et la lumière ou la scarification et la lumière. Une dormance induite apparaît après séjour prolongé des graines à l'obscurité et à l'humidité.

Du fait de sa forte teneur en hyoscyamine et en atropine, l'*Hyoscyamus muticus* L. qu'on rencontre dans les régions sèches et chaudes, du Sahara à l'Inde, présente un intérêt médical certain qui explique les nombreuses tentatives de culture de cette Jusquiame. Malheureusement, tout comme dans la nature, la germination est souvent mauvaise [1].

En juillet 1949, près de Béni-Abbès (Sahara), nous avons récolté, dans des capsules déhiscentes d'*Hyoscyamus muticus*, des graines qui, plongées, immédiatement dans de l'eau ordinaire, à 24° et à la lumière du jour, ont toutes germé en 3 jours. Dans les mêmes conditions, des graines de la même récolte ne donnent plus que 25 et 5 % de germination si on les sème respectivement après 6 et 10 ans de conservation à sec à la température du laboratoire. Après 10 ans, 95 % de graines sont-elles mortes ou sont-elles dormantes ?

Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé des graines récoltées en grand nombre le 28 août 1955 et pour lesquelles la germination est très facile tout de suite après la récolte mais beaucoup plus difficile après 3 ans de conservation à sec. Toutes les expériences décrites ci-dessous portent sur ces graines, conservées à la température du laboratoire. Chaque essai a lieu sur 100 graines, plongées dans 10 ml d'eau de pluie. Lorsque les graines sont éclairées elles sont placées à 30 cm d'un tube « Mazda fluor blanc soleil de luxe » de 40 W.

Expérience 1. — A 24° un lot de graines est placé à l'obscurité, un autre à la lumière. Les résultats obtenus sont les suivants : après 10 jours, 45 % des graines sont germées à la lumière, 6 % à l'obscurité; après 22 jours, respectivement 55 et 10 % de graines germées à la lumière et à l'obscurité. Parmi les graines de Jusquiame certaines sont donc dormantes à l'obscurité.

Expérience 2. — Des lots de graines sont immergés, à l'obscurité, à 24° pendant 1, 3, 5 ou 10 jours. Puis ils sont placés à 4°, à l'obscurité, pendant 2, 4, 8 ou 16 jours. Après le froid, ils sont reportés à 24°, à l'obscurité. D'autres lots subissent le même traitement thermique mais sont toujours éclairés. On obtient les pourcentages de germination suivants : (L, lumière; O, obscurité).

Nombre de jours de froid.	Nombre de jours d'immersion à 24° avant le froid. 1.		3.		5.		10.	
	L.	O.	L.	O.	L.	O.	L.	O.
2......	35%	45%	50%	45%	77%	41%	87%	48%
4......	55	33	55	60	62	31	90	53
8......	70	30	70	43	80	56	85	58
16......	70	52	85	44	54	46	-	43

Dans ces conditions, à l'obscurité, la germination est aussi bonne que pour les graines placées à 24° à la lumière sans traitement par le froid. Celui-ci est donc capable de lever la dormance des graines photosensibles. A la lumière, on constate que si la durée d'immersion avant et pendant le froid est supérieure à 4 jours, la germination est meilleure après traitement par le froid que sans réfrigération. Il existe donc des graines dont la dormance ne peut être levée que par la lumière et le froid.

Expérience 3. — Les graines sèches sont traitées, plus ou moins longtemps, par de l'acide sulfurique concentré, puis immergées, à 24°, dans de l'eau de pluie, soit à la lumière, soit à l'obscurité. Les pourcentages de germination observés sont notés ci-dessous :

	Durée du traitement acide (en minutes). 2.	5.	10.	15.	20.
Lumière.......	42%	70%	80%	75%	22%
Obscurité......	15	52	40	22	0

A l'obscurité, la durée optimale de séjour dans l'acide est de 5 mn. Le pourcentage de germination est alors égal à celui observé à la lumière sans passage dans l'acide. La germination des graines photosensibles peut donc également être induite par une scarification chimique. A la lumière, pour une durée d'immersion dans l'acide de 5 à 15 mn, les pourcentages de germination obtenus sont supérieurs à celui trouvé à la lumière sans traitement et sensiblement égaux à ceux observés à la lumière après passage suffisamment long au froid. Les graines nécessitant pour germer le froid et la lumière peuvent donc également germer à la lumière après scarification chimique.

Expérience 4. — Des lots de graines sont immergés à 24°, à l'obscurité pendant des temps variés, puis placés à la lumière, à la même température. Les pourcentages de germination varient en fonction de la durée du séjour à l'obscurité de la manière suivante :

Nombre de jours à l'obscurité......	1	4	6	8	10	15	23
Pourcentage de germinations.......	65	60	45	40	5	0	0

Un séjour prolongé des graines dans de l'eau à 24°, à l'obscurité induit chez ces semences une dormance qui ne peut pas être levée par la lumière seule. Par contre, elle peut être supprimée par un séjour au froid suivi

d'éclairement. Un lot de graines immergé à 24°, à l'obscurité, pendant 10 jours puis placé à 4°, à l'obscurité pendant 8 jours, est enfin éclairé à 24°. Après 10 jours 48 % des graines sont germées.

En conclusion, nous constatons que :

— les graines d'*Hyoscyamus muticus* conservées à sec pendant 3 ans ne sont pas mortes mais sont devenues plus ou moins profondément dormantes;

— parmi elles, certaines présentent une dormance qui peut être levée, soit par la lumière, soit par le froid, soit par un traitement à l'acide sulfurique;

— d'autres graines ne peuvent germer qu'après séjour au froid et à la lumière ou après traitement à l'acide et éclairement;

— enfin, si des graines sont demeurées pendant longtemps dans de l'eau à l'obscurité, elles peuvent présenter une dormance induite que la lumière seule ne peut supprimer mais que le froid et la lumière peuvent lever.

Dans la nature, les graines mûres tombent des capsules en été. Étant donnée la sécheresse du moment, elles ont très peu de chances de germer immédiatement. Par contre, elles peuvent devenir dormantes. Si l'hiver est suffisamment froid et si elles ne sont pas trop profondément enterrées, elles germeront au printemps suivant. Sinon leur dormance risque de devenir de plus en plus profonde, tout en se compliquant d'une dormance induite s'il a fait humide et si elles ont été soustraites à l'action de la lumière. Dans les cultures on aura tout intérêt, pour obtenir une bonne levée, à stratifier les graines et à les semer en surface du sol.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) A. Hifny Saber et Shafik I. Balbaa, *Bull. Inst. Désert d'Égypte*, 4, 1954, p. 77.

GÉNÉTIQUE. — *Sur un hybride de greffe entre un églantier* (Rosa canina) *et le rosier* Maréchal Niel. Note (*) de M. **Constantin T. Popescou**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons débuté dans nos études sur les greffes végétales, il y a 34 ans, en France, par des travaux effectués dans les champs d'expériences du Professeur Lucien Daniel, de l'Université de Rennes (1). Nous avons poursuivi plus tard en Roumanie ces recherches destinées à établir l'influence du greffage sur la vie et le rythme de végétation des deux symbiotes.

Obligés à vivre en commun, les deux associés, hypobiote et épibiote, s'influencent réciproquement, la vie de l'un des symbiotes pouvant être parfois écourtée, parfois prolongée (2). La période de temps dans laquelle se produisent des modifications morphologiques à l'extérieur des associés est d'ailleurs très variable.

En effet, dans le domaine des greffes végétales, quel que soit le procédé de greffage, la période de temps au bout de laquelle les hybrides font leur apparition peut s'étendre de 3 à 30 ans et même plus (3) en sorte que l'expérimentateur est souvent privé de la satisfaction de recueillir le fruit de ses travaux.

Nous décrirons succinctement ici l'aspect d'un hybride végétatif ayant fait son apparition 30 ans après l'opération du greffage.

Après avoir visité au cours de l'été 1927 l'exposition horticole de Paris, nous nous procurions aux Grandes Roseraies du Val de la Loire, à Orléans, la plupart des variétés de rosiers, dont le *Maréchal Niel*.

Pendant l'été de 1928, nous greffâmes sous l'écorce de la partie supérieure d'un *Rosa canina*, servant d'hypobiote, un œil de *Maréchal Niel*. Le plant d'églantier avait un diamètre de 1 cm et une hauteur de 2 m. A la fin du mois d'octobre de la même année la plante greffée fut placée dans les serres de l'Institut Botanique de Cotroceni, le *Maréchal Niel* ne pouvant résister aux gelées de nos rudes hivers.

Nous observâmes au cours du développement ultérieur de la plante, les manifestations morphologiques extérieures suivantes :

L'épibiote *Maréchal Niel* qui avait une hauteur de 15 cm se mit à pousser en longueur, tandis que des épines plus nombreuses et crochues apparaissaient sur sa tige, et que les épines de l'hypobiote étaient moins arquées et devenaient plus espacées à mesure que la tige se développait en épaisseur.

Les feuilles de l'épibiote étaient formées de cinq à sept folioles, de forme elliptique lancéolée, d'un coloris vert pâle accompagné de pourpre produit par le pigment antocyanique. Cette coloration purpurine s'étendait aussi bien sur les jeunes ramifications. Les folioles étaient bordées de dentelures espacées, tandis que le pédoncule principal de la feuille était pourvu de stipules allongées.

Les feuilles de l'hypobiote étaient également composées de cinq à sept folioles de forme plutôt ovale, aux dentelures plus rapprochées et aux stipules, propres au pédoncule principal de la feuille, plus larges et plus courts.

Au printemps de l'année 1929, la tige de l'épibiote *Maréchal Niel* continua à pousser en hauteur et à se ramifier, atteignant le plafond de la serre et s'étendant parallèlement à lui, mais sans fleurir.

En 1930, au printemps suivant, l'épibiote produisit quelques boutons d'une forme conique allongée, dont les pétales, avant l'éclosion d'un vert jaunâtre, devenaient d'un jaune plus foncé au bout de 10-15 jours, quand le bouton s'ouvrit pour prendre la forme d'une rose bien fournie, répandant un parfum très agréable et caractéristique, celui du *Maréchal Niel*.

Les années suivantes la tige principale de l'épibiote continua à pousser en longueur et en grosseur, donnant naissance à des feuilles et des fleurs chaque année plus nombreuses. Le 15 janvier 1959 la tige de l'épibiote avait atteint 8 m de longueur à partir du bourrelet, 25 cm de circonférence à 5 cm au-dessus du bourrelet.

L'hypobiote *Rosa canina*, qui avait au début de l'expérience une écorce verte parsemée d'épines recourbées vers le bas, prit avec le temps une couleur d'un vert jaunâtre, puis d'un vert gris, tandis que ces dernières années, entre 1954 et 1959, la partie grise se crevassait, présentant des excroissances corticales provoquées par le fonctionnement irrégulier de la couche génératrice subéro-phellodermique, laquelle, à son tour, avait été troublée par les attaques d'agents pathogènes. Le diamètre de la tige atteignait vers le milieu 5 cm et le nombre des épines décroissait avec l'âge de la plante.

Dès la deuxième année après l'opération du greffage, des rejets se manifestèrent sur la surface de la tige de l'hypobiote, spécialement à sa base, et même sur les racines. Ils furent supprimés.

En 1952, trois rejets qui avaient fait leur apparition sur les racines de l'hypobiote, tout près de la naissance de la tige, furent épargnés et purent se développer. L'un d'eux fut greffé par œil, toujours avec le *Maréchal Niel*, à une hauteur de 1,70 m, dans le but de remplacer le vieux plant, malade. On permit aux deux autres rejets de pousser et se développer parallèlement à la tige principale de l'hypobiote. Au printemps de l'année 1957, l'un des rejets mesurait 7 m de longueur et 15 mm de diamètre, tandis que l'autre atteignait 4 m de longueur et 12 mm de diamètre; ils prenaient tous deux un aspect sarmenteux pareil à celui du *Maréchal Niel*.

Le premier des deux vit éclore, sur deux de ses ramifications latérales, deux petits boutons qui furent en s'ouvrant d'une nuance rouge et qui répandaient un parfum différent de celui du *Maréchal Niel*.

Au printemps de l'année 1958, on préleva quelques ramifications dans le but de les greffer et de procéder à la multiplication par boutures,

de sorte que trois boutons de fleurs seulement parurent tardivement (le 22 décembre) : l'un sur la branche mesurant 7 m de longueur et deux sur celle mesurant 4 m. La couleur des pétales sur leur partie dorsale était d'un rouge-sang clair.

Le 12 janvier 1959 les boutons de rose commencèrent à s'ouvrir présentant les caractéristiques suivantes :

Le réceptacle floral de forme hémisphérique, aux sépales recourbés tout autour, montrait des pétales légèrement veloutés, d'un rouge foncé sang-de-bœuf. Ils répandaient un fort agréable parfum, complètement différent de celui de la fleur du *Maréchal Niel*. Le 24 janvier 1959, cette nouvelle rose se présentait sous le plus parfait aspect quant à la forme, à la nuance et au parfum.

Les deux symbiotes amenés à vivre en commun par le greffage avaient subi, à une certaine distance au-dessous du niveau de suture du bourrelet, des modifications d'ordre chimique et morphologique qui s'étaient manifestées par l'apparition de branches portant des feuilles et des fleurs différentes de celles des deux associés. Ces manifestations ne s'étaient pas produites immédiatement après l'opération du greffage, mais, comme il résulte de ce que nous venons de relater, elles ne survinrent que 30 ans après le greffage par œil.

Les résultats de cette expérience — que nous nous proposons de continuer — nous mènent aux conclusions suivantes :

1. Des modifications d'ordre morphologique et chimique se sont exercées entre l'épibiote *Maréchal Niel* et l'hypobiote *Rosa canina*; elles se sont manifestées distinctement, 30 ans après un greffage par œil sous l'écorce et à une distance de 2 m en dessous du bourrelet.

2. On peut donc obtenir par le greffage des hybrides végétatifs dont les qualités sont marquées d'un haut intérêt, non seulement du point de vue scientifique, mais économique.

Nous avons donné à cet hybride de greffe, fruit de nos expériences prolongées, le nom de : *La Rose du Centenaire de l'Union des Pays roumains*, « 24 janvier 1859-24 janvier 1959 », en hommage reconnaissant envers les pays d'Europe et les hommes politiques étrangers et roumains qui, en 1859, ont contribué à la réalisation de l'union des Pays roumains.

(*) Séance du 27 avril 1959.
(1) C. T. Popescou, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 340 et 470.
(2) C. T. Popescou, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 726; 196, 1933, p. 1433.
(3) L. Daniel, *Études sur la greffe*, 3, 1930, p. 1072-1080.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les flavonoïdes des feuilles d'*Holarrhena floribunda *G. Don (Durand et Schinz) : isolement d'un flavonoside identifié à l'isoquercitroside.* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **André Foucaud**, présentée par M. René Fabre.

Des feuilles d'*Holarrhena floribunda*, a été séparé à l'état cristallisé un hétéroside flavonique de F 242° répondant à la formule $C_{21}H_{20}O_{12}$. Par hydrolyse acide a été obtenu du glucose et du quercétol (5.7.3'.4'-tétrahydroxyflavonol). Cet hétéroside paraît identique à l'isoquercitrin.

L'*Holarrhena floribunda* G. Don (Durand et Schinz) (Apocynacées) est un petit arbre d'Afrique occidentale; les écorces sont utilisées pour l'extraction de la conessine douée de propriétés antidysentériques. Les feuilles, peu riches en alcaloïdes, sont employées en médecine populaire comme diurétiques. Dans notre laboratoire en 1950, Mlle Schmit [1] y avait signalé la présence de dérivés flavoniques; ayant reçu de la Côte-d'Ivoire (grâce à M. Roques) un lot important de feuilles sèches, nous avons repris l'étude de cette drogue. Après divers essais (traitement à l'alcool bouillant, lixiviation par l'alcool à 80c, etc.) c'est la technique suivante qui a donné les meilleurs résultats : les feuilles broyées ont été traitées dans un appareil de Soxhlet pendant 4 à 5 h d'abord par du chloroforme afin d'enlever diverses impuretés (chlorophylle, lipides, etc.) puis par de l'acétate d'éthyle à plusieurs reprises (pour favoriser l'extraction des flavonoïdes, ce solvant peut être additionné de 10 % d'alcool à 96c). Par concentration des liqueurs jusqu'à début de trouble on obtient une poudre jaune clair, hygroscopique (rendement en produit brut : environ 2 %) donnant avec l'acide chlorhydrique et le magnésium la réaction de la cyanidine; la coloration rouge obtenue indiquant qu'il s'agit surtout de flavonols. La purification de ce produit brut par suite de la présence de tanins catéchiques, de sucres et de saponine est extrêmement laborieuse; elle peut s'effectuer dans un appareil genre Kumagawa, après lavage au chloroforme et à l'éther, par épuisement prolongé à l'acétate d'éthyle, ou par chromatographie sur colonne de polyamide (Rilsan) et élution par le méthanol.

Le produit obtenu est alors recristallisé dans l'eau bouillante ou l'alcool à 30c. Il se présente sous forme de poudre jaune, cristallisée (aspect d'aiguilles au microscope) sans odeur, ni saveur. Le point de fusion instantané est de 242° (bloc Maquenne) et le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ — 85° (pyridine). Cette substance est insoluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther, peu soluble à froid dans l'acétate d'éthyle, l'acétone, l'eau, soluble dans l'alcool à 96c et surtout dans le méthanol.

Le spectre ultraviolet (effectué sur la solution alcoolique à 1 pour 50 000) montre deux maximums à 260 et 355 mμ, et deux minimums 245 et 285 mμ.

En chromatographie ascendante à 20°, le R_f est de 0,70-0,72 en butanol

acétique, et de 0,52-0,54 avec le mélange alcool isoamylique — éther de pétrole — acide acétique-eau (3-1-3-3) (révélateurs : potasse ou acétate d'urane à 2 %).

Analyse élémentaire : $C_{21}H_{20}O_{12}$, calculé %, C 52,33; H 4,60; trouvé %, C 51,38; H 4,82.

Cette substance présente les réactions colorées des flavonoïdes (coloration jaune avec la potasse, vert foncé avec le perchlorure de fer, jaune avec le réactif citroborique, etc.). Par hydrolyse acide (acide sulfurique normal pendant 4 h au bain-marie) elle donne 62 % de génine insoluble : celle-ci présente les caractères des flavonols (coloration rouge avec le magnésium chlorhydrique, fluorescence jaune vert en lumière ultraviolette); après recristallisation dans l'alcool à 60°, le point de fusion est de 312°, celui du dérivé acétylé : 188-190°. L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : $C_{15}H_{10}O_7$, calculé %, C 59,65; H 3,36; trouvé %, C 59,10; H 3,81.

Spectre ultraviolet : maximums 260 et 355 mμ; minimums 245 et 315 mμ. R_f (chromatographie ascendante à 20°, mélange de Partridge) : 0,74.

D'après ces caractères, la génine a été identifiée au quercétol, ou 5.7.3'.4'-tétrahydroxyflavonol. D'autre part dans la solution aqueuse d'hydrolyse a pu être caractérisé le glucose (après neutralisation par le carbonate de baryum ou l'élimination de l'acide par l'Amberlite IRA 400) à l'aide de la chromatographie sur papier et par l'obtention de l'osazone (cristallisée en branche de genêt, F 230°). Il s'agit donc d'un glucoside de quercétol qui avait été provisoirement dénommé holarrhénoside. Celui-ci ne présentant pas de fluorescence jaune verdâtre en lumière ultraviolette avant hydrolyse, le sucre serait donc fixé en 3 et le flavonoside de l'*Holarrhena* serait le quercétol-3-glucoside, ou isoquercitrin. Grâce au Professeur Wender, ayant pu obtenir un peu de cet hétéroside, nous avons constaté qu'holarrhénoside et isoquercitrin avaient sensiblement le même point de fusion et le même R_f en chromatographie sur papier : ces deux hétérosides paraissent donc identiques.

Au point de vue pharmacologique, ce glucoside est peu toxique (une dose de 1 g/kg par voie sous-cutanée est parfaitement tolérée chez la Souris) il n'a pas d'action marquée sur la cholérèse chez le Rat. Chez le Lapin et à la dose de 0,01 g/kg, il diminue la perméabilité des capillaires (méthode au bleu de trypan [2]) le temps de diffusion passe de 2 à 3 mn) et augmente leur résistance [technique par dépression [2], le temps d'apparition des pétéchies est environ doublé] l'activité est légèrement inférieure à celle de la rutine.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Mlle A. Schmit, *Thèse Doct. Univ.* (*Pharm.*), Paris, 1950.

(2) R. Paris et E. Vairel, *Annal. pharm. franç.*, 7, 1949, p. 510.

(*Faculté de Pharmacie de Paris,*
Laboratoire de Matière médicale.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'hétérosides de flavanonols dans l'aubier de différents Prunus.* Note (*) de M. **Henri Pacheco**, présentée par M. Marcel Delépine.

Deux hétérosides de flavanonols ont été mis en évidence dans l'aubier de différents Prunus. L'un d'eux, dans l'aubier de *Prunus Mahaleb*, est un glucoside de l'aromadendrine.

Actuellement, dix flavanonols (ou hydroxy-3 flavanones) sont connus ([1]) mais un seul hétéroside de flavanonol est décrit : le glucoside-3′ de la taxifoline ([2]).

De tels composés, libres ou conjugués, sont susceptibles de constituer des intermédiaires importants dans la biogénèse des composés flavoniques. Il nous a paru intéressant d'appliquer la méthode de recherches et d'identification des flavanonols que nous avons mise au point ([1]) à la recherche et à l'identification de leurs glucosides.

Il s'agit d'une mise en évidence indirecte en faveur de laquelle nous avons apporté par la suite des arguments solides.

100 g de poudre d'aubier, lavée à l'éther, sont traités par 2 l puis 1 l d'eau bouillante. La solution filtrée, puis réduite sous vide à 200 ml, est lavée trois fois avec 200 ml d'éther pour éliminer les flavanonols libres qui resteraient éventuellement, puis divisée en deux fractions A et B, d'égal volume.

La fraction A est extraite avec 3×100 ml d'éther. Les éthers sont réunis, évaporés; le résidu ne donne pas la réaction des flavanonols.

La fraction B est hydrolysée avec 15 ml d'acide chlorhydrique concentré pur, à l'ébullition, pendant 30 mn. Les flavanonols qui étaient conjugués sont libérés et deviennent extractibles à l'éther. L'éther est évaporé. Le résidu, soumis à la nouvelle réaction spécifique des flavanonols, donne des composés rouges qui, soumis à la chromatographie sur papier, permettent d'identifier la taxifoline et l'aromadendrine.

Nous avons ainsi montré que l'aubier de *Prunus avium*, *Prunus Mahaleb*, *Prunus Armeniaca vulgaris* contient de l'aromadendrine et de la taxifoline sous forme conjuguée; il y avait lieu de penser que de tels composés, hydrolysables en milieu acide, sont des hétérosides, puisque, dans le bois, se trouvent très souvent des hétérosides flavoniques. Une preuve plus directe a été apportée. Nous avons pu caractériser un glucoside de l'aromadendrine dans l'aubier de *Prunus Mahaleb*.

100 g de poudre sont épuisés avec deux fois 1 l d'alcool bouillant. L'alcool est évaporé; le résidu est repris par 200 ml d'eau. La solution est lavée à l'éther, puis concentrée à 50 ml et soumise à la chromatographie de partage sur papier descendante (papier Whatman n° 1, cuves Shandon, feuilles

40 × 40 cm, solvant : H_2O). La solution à analyser est déposée sous forme d'un trait.

Les chromatogrammes, vaporisés avec une solution de $FeCl_3$, montrent plusieurs bandes bien définies dont une de R_f 0,75 (R_f de la taxifoline et de l'aromadendrine : 0,5).

La substance correspondant à cette zone, éluée à l'alcool, présente un spectre ultraviolet avec un maximum à 288 mμ et donne les réactions colorées des flavanonols (couleur rouge avec le magnésium ou le zinc, après addition d'acide chlorhydrique pur).

Si, après élution, la substance est hydrolysée, elle donne du glucose et de l'aromadendrine, identifiés par chromatographie sur papier, dans différents solvants, comparativement à des témoins.

Enfin, nous avons isolé, par chromatographie sur poudre de cellulose une petite quantité de ce glucoside dont la structure est à l'étude.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) H. PACHECO, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 971.

(2) H. L. HERGERT et OTTO GOLDSCHMID, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 700.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté des Sciences,
93, *rue Pasteur, Lyon.*)

AGRONOMIE. — *Sur la diffusion des ions phosphoriques dans les particules du sol, étudiée avec l'aide de* ^{32}P. Note (*) de MM. **Claude Tendille** et **Italo Eynard**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La présente Note confirme que la fixation des ions phosphoriques dans le sol est limitée par un phénomène inverse de libération, et réciproquement.

L'emploi d'isotopes a permis à divers auteurs (1) de constater que tout transfert d'ions PO_4 vers l'intérieur ou vers l'extérieur des particules du sol est accompagné de déplacements individuels d'ions PO_4 dans la direction opposée. Ce fait suggère que des ions PO_4 antérieurement fixés, c'est-à-dire devenus non diffusibles (ou très lentement diffusibles) peuvent retourner spontanément à l'état diffusible. Les expériences suivantes ont eu pour but de rechercher si la distribution des PO_4 évolue dans le sens d'une fixation ou d'une libération selon que le sol a été récemment enrichi ou appauvri en PO_4, et, d'autre part, si les constatations des auteurs précités peuvent être généralisées.

Technique. — 20 g de terre, ayant subi ou non divers prétraitements, ont été humectés avec 20 ml d'une solution $^{32}PO_4H_3$ sans entraîneur. Les unes ont été maintenues humides à la température du laboratoire, les autres ont été desséchées à l'étuve 38-42°, puis réhumectées et ainsi de suite 4 fois. Les unes et les autres ont été ensuite agitées une demi-heure dans une solution de bicarbonate de soude 0,4 M en présence de charbon décolorant. Après filtration on a dosé : 1° PO_4 en solution par colorimétrie phosphomolybdique; 2° $^{32}PO_4$ resté en solution au moyen d'un compteur à liquide. Un essai séparé a montré que le traitement au bicarbonate de soude ne modifie pas sensiblement la composition isotopique de PO_4 en solution; ce traitement a pour but d'extraire une fraction plus importante du mélange isotopique, ce qui augmente la précision analytique. Le quotient de PO_4 en solution par la fraction en solution de la radioactivité introduite mesure la quantité totale de PO_4 du sol qui s'est mélangée par diffusion, en phase solide et en phase liquide, avec $^{32}PO_4$ ajouté. Ce quotient est appelé PO_4 isotopiquement diluable en un temps donné.

L'étude a d'abord porté sur une terre de limon des plateaux, de pH 5,8, prélevée sur deux parcelles d'un champ d'expériences, dont l'une n'a reçu aucun engrais depuis 1928, et dont l'autre a été enrichie en PO_4 par des apports annuels de superphosphate depuis cette date.

1° *Parcelle sans superphosphate.* — La terre a été additionnée très lentement et en agitant constamment, d'une solution diluée de phosphate calcique, à 20 mg P_2O_5 par litre, de pH 6, conditions qui excluent la précipitation de phosphates calciques. La terre filtrée a retenu les quantités indiquées dans la première colonne du tableau I*a*. $^{32}PO_4H_3$ a été ajouté 24 h après.

D'après ce tableau, l'augmentation de PO_4 isotopiquement diluable — 101,5 ou 56,5 (excès sur le témoin) selon que le sol a subi ou non des alternances de dessiccations et d'humectations — a été inférieure à PO_4

TABLEAU I*a*.

Parcelle sans superphosphate.

	Alternances de dessiccations-humectations.	P_2O_5 apporté par million de terre.	Fraction en solution $HNaCO_3$ de la radioactivité introduite.	P_2O_5 par million de terre — en solution $HNaCO_3$.	P_2O_5 par million de terre — Isotopiquement dilué.
Terre récemment enrichie en PO_4	Avec	135	0,242	59,7	246,5
	Sans	135	0,41	75,1	183,5
Terre témoin	Avec	0	0,162	23,5	145
	Sans	0	0,154	19,6	127

ajouté (135). Les dessiccations alternant avec des humectations ont permis à $^{32}PO_4$ de diffuser parmi une plus grande fraction de $^{31}PO_4$ antérieurement ajouté, bien qu'elles aient diminué sa fraction extractible (59,7 au lieu de 75,1). Elles ont donc provoqué une extension des échanges de PO_4 à des surfaces (internes) ou à des sites qui portaient déjà des ions PO_4 — d'où l'augmentation de PO_4 isotopiquement diluable — mais qui sont susceptibles d'en retenir davantage — d'où la diminution de la fraction extractible de PO_4 ajouté —.

2° *Parcelle à superphosphate.* — La terre a été appauvrie en PO_4 par un lessivage rapide au moyen de SO_4H_2 0,06 N, puis immédiatement reneutralisée par une quantité d'eau de chaux équivalente aux bases extraites par le traitement acide. Elle a été ensuite soumise aux mêmes traitements que précédemment, ainsi que la même terre non appauvrie en PO_4 (tableau I*b*).

TABLEAU I*b*.

Parcelle à superphosphate.

	Alternances de dessiccations-humectations.	P_2O_5 enlevé par acide dilué, par million.	Fraction en solution $HNaCO_3$ de la radioactivité introduite.	P_2O_5 par million de terre — en solution $HNaCO_3$.	P_2O_5 par million de terre — Isotopiquement dilué,
Terre témoin	Avec	0	0,235	99,1	421,5
	Sans	0	0,273	91	333
Terre récemment appauvrie.	Avec	186	0,202	74,6	369,5
	Sans	186	0,307	68,3	223

La diminution de PO_4 isotopiquement diluable a été inférieure à la quantité de PO_4 extraite, ce qui implique une libération de PO_4 préexistant. (déficit sur le témoin : 52 ou 110, au lieu de 186 extrait).

En résumé PO_4 récemment ajouté à l'état dissous a évolué partiellement vers une forme peu labile. Après extraction d'une partie de PO_4 ancien-

nement retenu, PO_4 restant a évolué vers une forme plus labile; les deux processus sont favorisés par les dessiccations-humectations.

Étude de sols variés. — Les dessiccations-humectations ont augmenté PO_4 isotopiquement dilué dans tous les sols étudiés (au nombre de 8). En général elles ont favorisé la rétention de $^{32}PO_4$ par la phase solide, ainsi que le passage en solution de $^{31}PO_4$ préexistant, ce qui implique une extension des échanges. (Elles peuvent d'ailleurs diminuer la rétention de $^{32}PO_4$, si elles libèrent une quantité suffisante de $^{31}PO_4$, ce qui est le cas pour un des sols étudiés, — sol calcaire des Antilles —).

Conclusion. — Ces recherches confirment que l'évolution des ions PO_4 dans le sol comporte, comme celle des ions K ([2]), des passages de formes échangeables à des formes non échangeables (ou de formes rapidement échangeables à des formes lentement échangeables) et réciproquement. Un fait particulièrement démonstratif à cet égard est qu'après une addition de PO_4 soluble, l'augmentation de PO_4 échangeable est inférieure à la quantité de PO_4 ajoutée, mais qu'inversement, après extraction d'une partie de PO_4 préexistant, la diminution de PO_4 échangeable est aussi inférieure à PO_4 extrait.

(*) Séance du 27 avril 1959.

([1]) G. Barbier, Mme M. Lesaint et Mlle E. Tyszkiewicz, *Ann. Agr.*, 6, 1954, p. 923-959.

([2]) C. Tendille, J. Grenier de Ruere et G. Barbier, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 87.

CYTOLOGIE. — *La polyploïdie du noyau végétatif des Radiolaires.* Note (*) de M. **André Hollande** et Mme **Monique Cachon-Enjumet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Collodaires, les Sphærellaires, les Nassellaires et certains Acanthaires possèdent un noyau (noyau primaire) qui ne cesse de s'accroître durant toute la phase végétative, et dont le diamètre devient parfois supérieur à 180 μ. Les aspects que revêt cet organite sont caractéristiques de chaque espèce (ils dépendent, entre autres, du nombre, de la structure et de la position des nucléoles; de la chromaticité des chromosomes; de la présence ou de l'absence de coques siliceuses ou d'axoplaste; de l'épaisseur ou de la structure de la membrane nucléaire, cette dernière étant perforée ou non...), mais ils se modifient graduellement au cours de la croissance du Protiste. Au terme de celle-ci le noyau, d'une façon très générale, apparaît fait d'une substance fondamentale finement granuleuse, éosinophile, au sein de laquelle se distingue un centrosome ou une zone archoplasmique. Des chromosomes (une cinquantaine en moyenne) sidérophiles, longs, relativement épais, pelotonnés par places, rayonnent à partir de ce dernier. Mais bientôt ils perdent toute chromaticité; le noyau primaire devient homogène et, sous sa membrane, débutent les premières mitoses sporogoniques. Le déroulement de ces mitoses, les modalités de la fragmentation du noyau, l'individualisation des différentes énergides dans l'endoplasme, la division accélérée des noyaux secondaires suivie de l'isolement des spores, sont maintenant suffisamment connus (Hollande et Enjumet, 1953) pour que nous n'ayons pas à revenir sur leur description. Un fait cependant est à rectifier.

Nous avons admis jusqu'ici qu'avant toute sporogenèse, le noyau primaire des Radiolaires (nous parlions alors uniquement des Collodaires) si gros soit-il, conserve un nombre de chromosomes égal à celui du noyau des spores. Nous pensions en effet que sa garniture chromosomienne était faite des seuls chromosomes sidérophiles ci-dessus décrits. En réalité ces derniers représentent uniquement les chromosomes nucléoliens. La masse fondamentale, éosinophile, du noyau primaire, en effet, n'est pas de nature nucléoplasmique; elle est constituée d'une infinité de filaments achromatiques ténus, finement granuleux (nous en comptons parfois plus de 300 sur une seule coupe de 6 μ d'épaisseur) qui s'irradient à partir du centre cinétique et qu'il convient d'interpréter comme autant de chromonemata enroulés en spire mineure.

C'est sous cet état de fins chromonemata [Feulgen négatif (1)] que persiste tous les chromosomes sans exception au cours des premières cinèses sporogoniques. Celles-ci, contrairement à ce que nous avions admis antérieurement, s'inscrivent dans un cycle de dépolyploïdisation : le nombre de chromo-

somes en effet ne cesse de décroître au cours de l'individualisation des noyaux secondaires; pour finalement se fixer autour d'une quarantaine ou d'une cinquantaine environ dans le noyau des spores. La ségrégation des génomes achevée, les chromonemata s'épaississent, leurs spires s'élargissent puis se tassent tandis que le chromosome s'enroule en une spirale majeure.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Thalassophysa sanguinolenta Hæckel.

Fig. 1. — Coupe équatoriale d'un noyau végétatif montrant, d'une façon particulièrement nette, les gros cordons nucléoliens groupés en larges expansions périphériques (G × 400).

Fig. 2. — Noyau présporogénétique avec chromosomes à nombreuses chromatides rayonnant. Cordons nucléoliens en voie de lyse (G × 400).

Fig. 3. — Noyau présporogénétique plus âgé, avec chromosomes nucléoliens sidérophiles seuls bien visibles (G × 400).

Fig. 4. — Noyau présporogénétique réduit à la région centrale devenue homogène et achromatique; les nucléoles se sont dissous au sein de l'endoplasme (G × 150).

Fig. 5. — Ségrégation des noyaux secondaires au sein de l'endoplasme (G × 800).

Planche II.

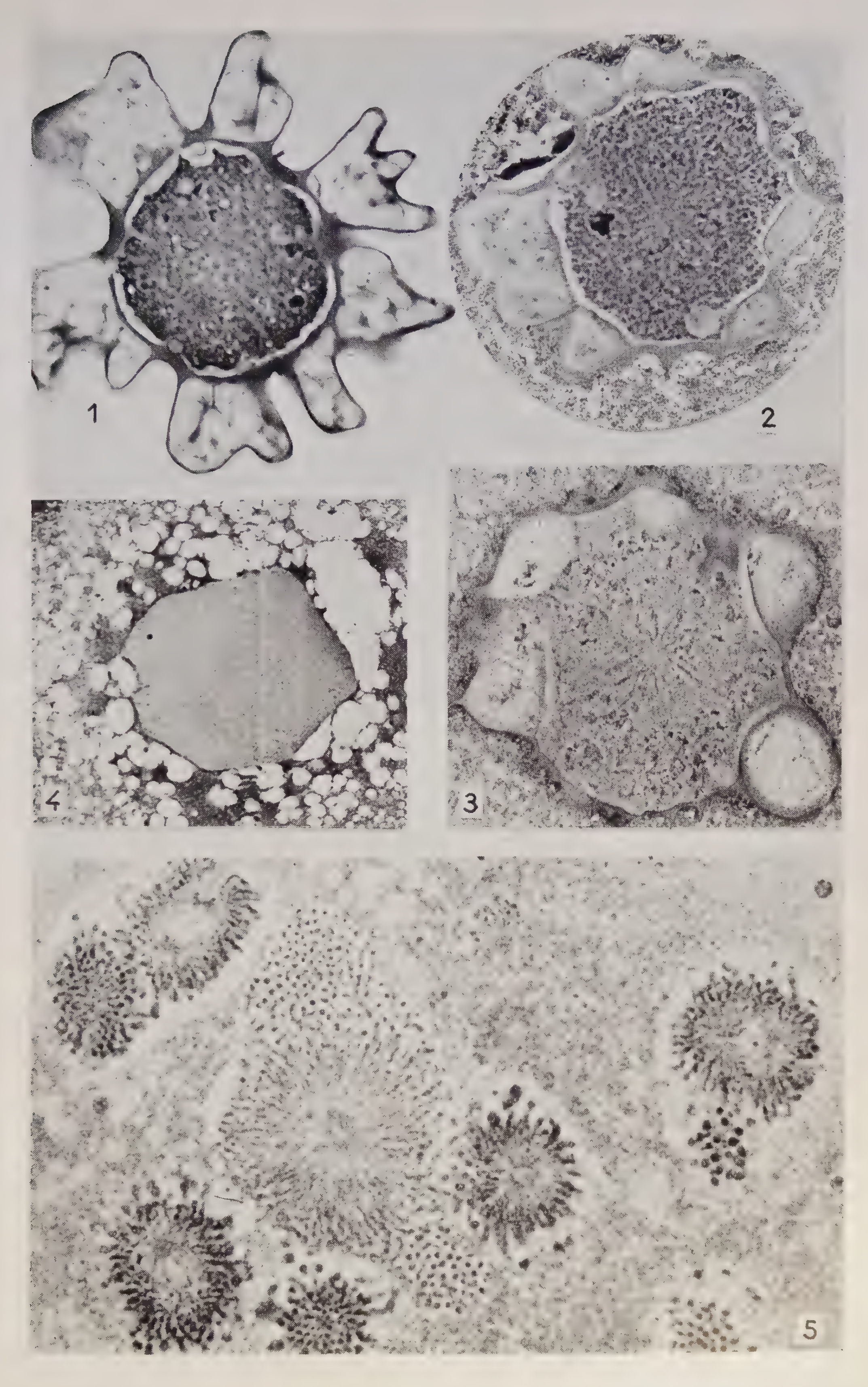
Fig. 1. — *Thalassophysa sanguinolenta* Hæckel. Aspect des chromosomes complxes, fortement grossis (G × 1000).

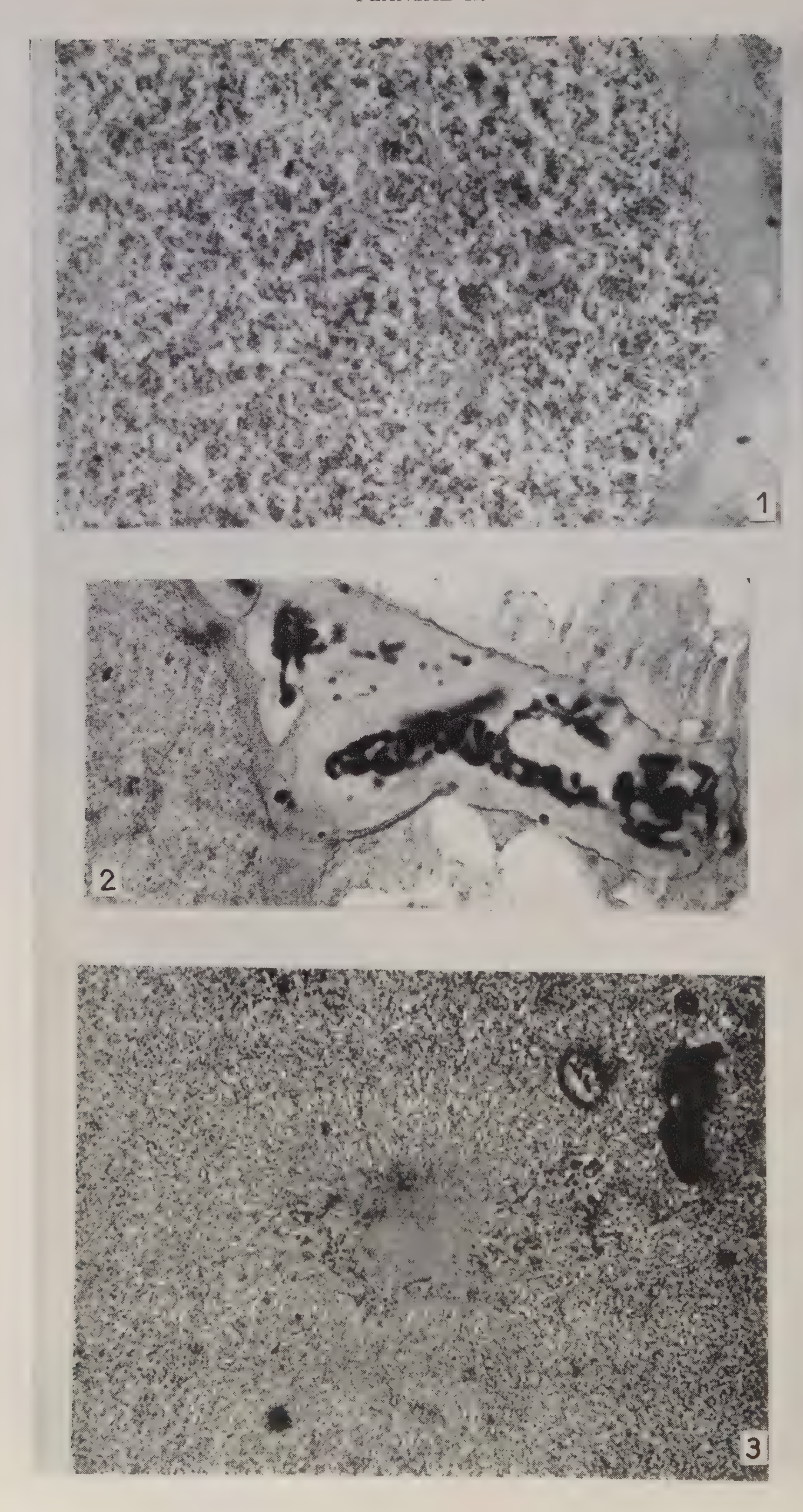
Fig. 2. — *Thalassophysa sanguinolenta*. Chromosomes pyroninophiles au sein d'un cordon nucléolien (G ×   ).

Fig. 3. — *Thalassoxanthium spumidum* nov. sp. — Plage archoplasmique centronucléaire à partir de laquelle s'irradient de très nombreux chromonemata finement granuleux (G × 1000).

On pouvait penser *a priori* que la polyploïdie du noyau végétatif était la conséquence d'endomitoses successives. Dans une certaine mesure et tout au moins pour les genres *Thalassophysa*, *Thalassoxanthium* et *Bathysphæra*, nous avons pu vérifier cette hypothèse. L'endomitose chez ces Collodaires conduit en effet à la formation de gros chromosomes répartis sans ordre apparent, mais qui, aux stades présporogénétiques (*Thalassophysa*), convergent vers le centre du noyau. Ces chromosomes, sinueux, présentent un reste de spirale majeure; leur autonomie est indivis mais ils sont faits de nombreuses chromatides relativement épaisses et colorables, enroulées en une ortho-spirale lâche. Nous n'observons jamais de gaine commune [2] autour des chromatides d'un même chromosome. Avant toute division du noyau primaire, les chromatides s'étirent et s'amenuisent, leur « relational coiling » disparaît, leur chromaticité s'estompe. Tandis que se déroulent ces processus, les nucléoles se lysent, leurs organisateurs chromosomiques s'en retirent alors tout en s'enrobant d'un mince revêtement pyroninophile. Ce sont ces organisateurs que nous avons désignés sous le nom de chromosomes nucléoliens. Dans une prochaine Communication, nous préciserons leur structure et leur rôle dans l'élaboration des nucléoles.

PLANCHE I.




1
2
3

(*) Séance du 13 avril 1959.

(1) Le noyau primaire des Collodaires et des Sphærellaires, durant toute sa phase trophique, présente une réaction de Feulgen *négative*, même lorsque les chromosomes restent parfaitement individualisés (*Batysphæra*, *Thalassophysa*, etc.). Ce n'est qu'après les premieres mitoses sporogoniques que ces derniers ont de l'affinité pour le réactif de Schiff. La coloration s'intensifie au fur et à mesure que progressent les cinèses et devient maximume dans les noyaux des spores. Nous discuterons ces faits dans un Mémoire en cours d'impression.

(2) Grassé, Hollande et Such ont reconnu la présence d'une telle gaine, dans les chromosomes à double chromatide des *Holomastigotoides* du *Psammotermes*.

(*Laboratoire de Biologie générale et appliquée.*
Faculté des Sciences, Alger.)

PHYSIOLOGIE. — *Action du cortex rénal sur les mucopolyosides plasmatiques.* Note (*) de MM. **François Cottenot** et **Pierre Tanret** [1], présentée par M. Léon Binet.

Bierry et Rathery ont montré que le sucre protidique du sang augmentait de manière notable au cours de l'insuffisance rénale chronique [2] et après néphrectomie bilatérale [3].

Il a donc paru intéressant d'étudier le comportement de la fraction osidique de ce sucre protidique en présence de cortex rénal.

Méthode. — 1 g de cortex rénal est prélevé sur un rat blanc souche Wistar fraîchement sacrifié. Coupé en menus morceaux, il est homogénéisé au Potter pendant 10 mn en présence de 10 ml d'eau distillée.

— 1 ml d'homogénéisat est prélevé et additionné de 1 ml de sérum physiologique (échantillon n° 1);

— 1 ml de sérum humain normal est additionné de 1 ml de sérum physiologique (échantillon n° 2);

— 1 ml de l'homogénéisat est prélevé et additionné de 1 ml de sérum humain normal (échantillon n° 3).

Les trois tubes sont incubés 3 h à 37°.

Puis on effectue le dosage, simultané dans les trois tubes, des aldohexoses des mucopolyosides par la méthode générale de Gurin et Wood, modifiée par Seibert et Atno [4].

On sait que cette méthode comporte une précipitation dans l'alcool absolu des glycoprotéines du milieu, puis leur hydrolyse en milieu sulfurique concentré avec révélation simultanée de leur fraction aldose par le carbazol. Des standards de galactose et des blancs sont étudiés simultanément. La lecture est faite au spectrophotomètre Jean et Constant à λ 540.

Cette méthode nous permet donc de connaître, pour chaque expérience, la concentration, estimée en galactose, des mucopolyosides protéiques de l'échantillon de sérum, de l'échantillon de rein et de l'incubat rein-sérum.

	Échantillons.			
	n° 1.	n° 2.	n° 3.	1 + 2.
1	78	144,4	135	222,4
2	10	77	71	87
3	30	106	100	136
4	22	90	68	112
5	32	129	109	161
6	35	69	75,5	104
7	52	77	97	129
8	19	125	112	144
9	31	118	109	149

Les trois échantillons ayant été traités simultanément, on ne saurait invoquer le rôle perturbateur d'une éventuelle glycolyse, ou celui d'une contamination microbienne.

Si le cortex n'avait aucune action sur les glycoprotéines sériques, la quantité de galactose contenue dans l'échantillon n° 3 devrait être égale, aux erreurs expérimentales près, à la somme des quantités de galactose présentées dans les échantillons n°s 1 et 2. Il n'en est pas ainsi.

On constate donc que dans toutes les expériences la quantité d'aldohexoses, exprimée en galactose trouvée dans l'échantillon n° 3 est inférieure à la somme des quantités trouvées dans les échantillons n°s 1 + 2. Il y a donc, lorsqu'on met en contact du sérum humain et un extrait de cortex rénal, diminution de la quantité totale des mucopolyosides contenus dans les deux fractions.

Mieux encore dans la majorité des expériences la quantité d'aldohexoses trouvée dans l'échantillon n° 3 est inférieure à la quantité contenue dans l'échantillon de sérum seul. Ce qui montre bien que l'extrait de cortex rénal fait disparaître une partie des hexoses contenus dans les mucopolyosides plasmatiques.

D'autres extraits tissulaires éprouvés par cette méthode (foie, poumon) ne jouissent pas de cette propriété.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles Monique Fouqué et Jacqueline Sonolet. Travail subventionné par l'Institut National d'Hygiène.

(2) H. Bierry et F. Rathery, *C. R. Soc. Biol.*, 72, 1920, p. 1590-1591.

(3) H. Bierry, F. Rathery et F. Bordet, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 970.

(4) F. B. Seibert et J. Atno, *J. Biol. Chem.*, 163, 1946, p. 511.

BIOLOGIE. — *Phénotype actuel des canards Pékin traités en 1956 à l'acide désoxyribonucléique de Canard Khaki Campbell et de leurs descendants.* Note (*) de MM. **Jacques Benoit**, **Pierre Leroy**, Mme **Colette Vendrely** et M. **Roger Vendrely**, présentée par M. Robert Courrier.

Les canetons de première et de deuxième générations, issus de canards Pékin injectés d'ADN de Khaki Campbell, ont présenté des phénotypes modifiés, semblables à ceux de leurs parents et grands-parents, de même que des phénotypes intermédiaires et des phénotypes Pékin.

Les injections d'acide désoxyribonucléique (ADN) de Canard Khaki Campbell à des canetons Pékin ont entraîné, chez presque tous nos sujets, outre des changements de teinte du bec [1], des modifications somatiques variées [2] : tête plus fine, cou plus mince que chez le Pékin, plumage lisse et non bouffant, blanc pur et non soufré; pas de « crinière »; corps plus mince et moins dressé; taille plus petite; poids inférieur de 1 kg environ à celui du Pékin. Ces différents traits, ainsi que la pigmentation mélanique du bec des femelles, rapprochent nos sujets du type Khaki, les pattes cependant conservant la couleur jaune orange du Pékin.

Voici l'état actuel des sujets injectés et de leurs descendants :

1° Parmi les injectés F 0, le mâle et les huit femelles qui furent modifiés le restèrent, mais les becs des femelles continuèrent à développer leur pigmentation noire et le plumage, après la mue automnale de 1957, devint partiellement soufré.

2° Des 26 canetons de génération F 1, issus en 1957 des sujets précédents [3], 19 vivent encore. Six d'entre eux ont le type modifié (M) de leurs parents, 4 ont le type Pékin (P), 8 ont un type intermédiaire (I). Un mâle (n° 172) est aberrant, dissymétrique, la moitié gauche du corps étant plus développée et plus massive que la moitié droite. A 4 mois, 6 de nos sujets avaient un plumage blanc pur. Actuellement, tous ont des plumes légèrement soufrées.

3° Les sujets F 0 donnèrent, en 1958, par reproduction pédigree entre eux et avec des femelles Pékin témoins, 180 canetons F 1 dont 150 actuellement vivants présentent les trois types : modifié, intermédiaire et Pékin que précise le tableau ci-joint.

4° Trois mâles et sept femelles F 1 nés en 1957, et cinq femelles Pékin témoins donnèrent, dans les mêmes conditions, en 1958, 208 canetons F 2 dont 163, actuellement vivants, présentent également les trois types précités (*cf.* tableau). Parmi les canetons éclos en 1958, 4 F 1 et 4 F 2 ont actuellement un plumage entièrement blanc.

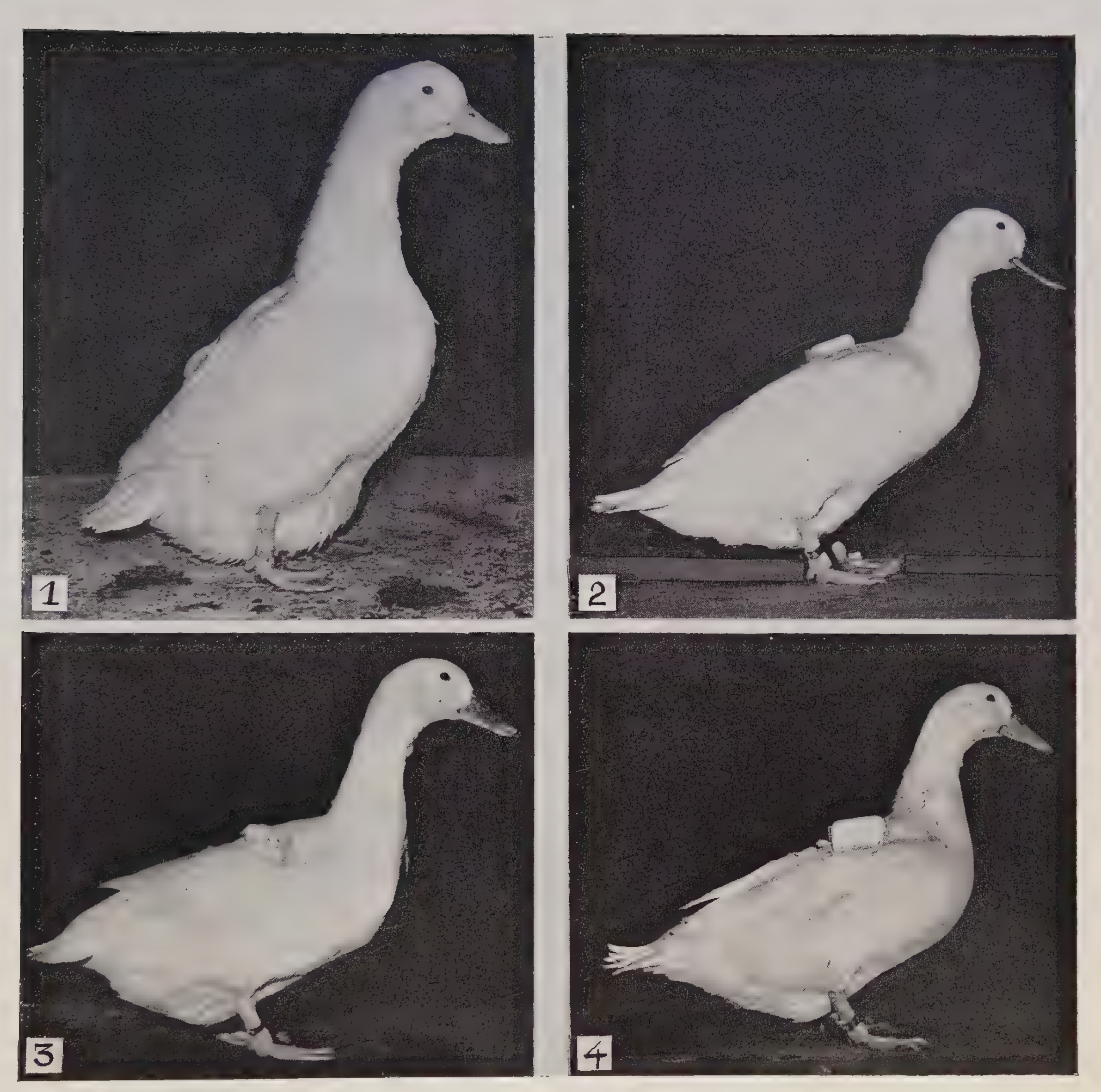


Fig. 1. — ♀ Pékin témoin à 2 ans 7 mois (3 450 g).
Fig. 2. — ♀ F 0 25 à 2 ans 7 mois (2 150 g).
Fig. 3. — ♀ F 1 166 à 1 an 7 mois (2 550 g).
Fig. 4. — ♀ F 2 10 313 à 6 mois (1950 g).
(Noter les pigmentations du bec aux figures 2 et 3.)

♂ N°.	♀ N°.	Souche.	des progéniteurs.	Phénotypes des canetons actuellement vivants. Modifié (♂-♀).	Interm. (♂-♀).	Pékin (♂-♀).
		Nouvelle génération F 1.				
14	.....	F 0 (ADN)	M (Modifié)	.....	.....	.....
	6	»	»	2- 4	2- 2	0
	25	»	»	2- 2	0- 2	0
	5	»	»	1- 0	1- 0	0
	11	»	»	5- 7	0- 2	0
	728	Pékin témoin	P (Pékin)	0	3- 4	6- 1
		Totaux		10-13	6-10	6- 1
18	.....	F 0 (ADN)	P	.....	.....	.....
	4	»	M	0	1- 7	4- 3
	3	»	M	0	3- 2	2- 3
	17	»	P	0	0	5- 5
	23	»	M	0	1- 3	0
	724	Pékin témoin	P	0	0	14- 9
	57-69	»	P	0	0	16-26
		Totaux		0	5-12	41-46
		Génération F 2.				
172	.....	F 1	Asymétr.	.....	.....	.....
	164	»	M	1- 1	1- 0	0
	735	Pékin témoin	P	0	0	5-5
160	.....	F 1	I (Interm.)	.....	.....	.....
	163	»	M	3- 0	0	0
	167	»	M	5- 8	3- 4	0
	176	»	I	1- 0	10- 4	0
	732	Pékin témoin	P	0	3- 5	8- 7
	0518	»	P	0	3- 8	9- 5
179	.....	F 1	I	.....	.....	.....
	161	»	M	1- 1	6- 3	0
	175	»	I	0	8- 7	0
	177	»	I	0	0- 2	4- 4
	0519	Pékin témoin	P	0	2- 3	6- 7
	0521	»	P	0	1- 2	2- 5
		Totaux		11-10	37-38	34-33
		Totaux généraux		44	108	161
		Témoins.				
2 ♂ × 10 ♀		Pékin témoin	P	0	0	112-125

Les divers croisements réalisés ont donc donné les phénotypes

$$\begin{array}{lll} M \times M \rightarrow & M - I, & \\ M \times P \rightarrow & & I - P, \\ I \times M \rightarrow & M - I, & \\ I \times I \rightarrow & \left\{ \begin{array}{l} M - I, \\ \quad I - P, \end{array} \right. & \\ I \times P \rightarrow & & I - P, \\ P \times M \rightarrow & & I - P, \\ P \times P \rightarrow & & \quad P. \end{array}$$

5° Les sujets F 0, F 1 et F 2 modifiés sont phénotypiquement semblables entre eux, comme le montrent les photographies 2, 3 et 4 ci-jointes.

6° 18 sujets Pékin témoins des F 0, actuellement vivants dans notre ferme expérimentale et 291 Pékin issus de ces témoins en 1957 et 1958 ont conservé depuis lors le phénotype Pékin.

Un Mémoire détaillé est en préparation. Il permettra de développer les renseignements succincts exposés dans cette Note et dans les Notes précédentes et apportera, avec les précisions utiles concernant l'origine des animaux modifiés et de leurs témoins, les données statistiques indispensables à la justification de nos résultats.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2519.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2320.

(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1049.

(*Laboratoire de Photobiologie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette et Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France, Paris; Centre de Recherches sur les Macromolécules du C. N. R. S., Strasbourg.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Note préliminaire sur l'influence de l'ablation des pédoncules oculaires sur la mue de l'Oxyrhynque* Pisa tetraodon (*Pennant*). Note (*) de Mme **Geneviève Vernet-Cornubert**, présentée par M. Louis Fage.

On sait que les Oxyrhynques, contrairement aux Brachyrhynques, ne muent plus après avoir effectué leur mue de puberté. Carlisle [1] a observé que l'arrêt de la mue, tant chez les Brachyrhynques ayant atteint dans la nature leur taille maximale que chez les Oxyrhynques pubères, devait être le résultat d'une régression physiologique de la glande de mue. La glande X des pédoncules oculaires sécrétant une hormone inhibitrice de la mue, on pouvait supposer que la régression de la glande de mue résultait d'une hypersécrétion de la glande X. C'est ce qu'a montré Carlisle chez le Brachyrhynque *Carcinus mænas* L.; chez les Crabes de taille maximale, il a noté que la teneur en hormone de la glande X était beaucoup plus élevée, et que l'ablation des pédoncules oculaires, ou de la glande X, déclenchait une mue supplémentaire. Au contraire, chez l'Oxyrhynque *Maïa squinado* (Rondelet), toujours d'après Carlisle, la teneur en hormone de la glande X ne changeait pratiquement pas, bien que la glande de mue régressât considérablement après la mue de puberté; cet auteur en conclut que chez cet Oxyrhynque, contrairement à ce qu'il avait observé chez *Carcinus mænas*, la régression physiologique de la glande de mue ne dépendait aucunement de la glande X.

Nous avons abordé différemment le problème de l'arrêt de la mue chez les Oxyrhynques pubères en pratiquant l'ablation des pédoncules oculaires sur des spécimens de *Pisa tetraodon* (Pennant).

Nous avons choisi *Pisa tetraodon* en raison de sa relative abondance dans les environs de Monaco. De plus, sa Biologie nous était connue, et nous avions pu vérifier dans un travail antérieur que la mue de puberté était la dernière [2].

Dans les expériences qui suivent, nous avons pratiqué l'ablation des deux pédoncules oculaires à trois jours d'intervalle; aucune précaution particulière n'a été prise et la mortalité a été pratiquement nulle bien que l'opération ait été rendue délicate par suite de la position enfoncée de l'œil dans l'orbite. La mortalité a été, au contraire, très importante au moment des mues.

Ablation chez les animaux pubères. — Cette expérience a été poursuivie pendant plusieurs années consécutives sur des animaux mâles et femelles. Les animaux ont été conservés pendant plusieurs mois en élevage jusqu'à leur mort. Nous leur avions enlevé une patte locomotrice afin de pouvoir observer la formation éventuelle d'un bourgeon (c'est un moyen

commode de vérifier si une mue se prépare). Aucun animal n'a mué, et aucun bourgeon ne s'est formé. Nous avons disséqué les animaux après leur mort et avons constaté que la mue ne s'était jamais préparée.

Ablation chez les animaux non pubères. — *Mâles.* — Quel que soit l'intervalle de temps qui sépare l'ablation des pédoncules oculaires de la mue, le mâle effectue sa mue de puberté, soit à la première mue, soit à l'une des suivantes, mais la mue de puberté n'est plus la dernière. L'animal prépare une autre mue et tente de muer à nouveau. Aucun animal n'a survécu à cette mue supplémentaire, et même n'a pu se dégager entièrement de sa carapace. Il nous a donc été impossible de vérifier si les caractères sexuels externes avaient été modifiés.

Femelles. — Deux cas sont à distinguer :

— *Quand l'opération a été pratiquée dans les quelques jours qui précèdent la mue de puberté*, les femelles, comme les mâles, effectuent cette mue et préparent une mue supplémentaire. Elles sont mortes en essayant de muer.

— *Quand la mue de puberté ne suit pas immédiatement l'ablation des pédoncules oculaires*, l'animal effectue plusieurs mues successives mais conserve l'aspect prépubère; néanmoins l'abdomen se décroche (ce décrochage ne s'effectue habituellement chez *Pisa tetraodon* qu'à la mue de puberté). Les animaux ont gardé l'aspect prépubère jusqu'à leur mort, survenue parfois après quatre ou cinq mues. Ils étaient alors arrivés à la fin de la période à laquelle les femelles effectuent leur mue de puberté. Le fait que les caractères de la puberté ne soient jamais apparus semble prouver une influence de l'ablation des pédoncules oculaires sur la puberté des femelles de *Pisa tetraodon*. Rappelons que cette action des massifs glandulaires du pédoncule oculaire, et en particulier de la glande X, sur la puberté des femelles avaient déjà été observée chez les Brachyrhynques [3].

Des recherches en cours nous permettront d'approfondir l'influence de l'ablation des pédoncules oculaires sur les caractères sexuels externes des femelles d'Oxyrhynques.

Nos résultats sont donc différents de ceux qui avaient été obtenus par Carlisle en pratiquant des dosages d'hormones sur *Maïa squinado*; il existe chez les Oxyrhynques, comme chez les Brachyrhynques, une relation entre la glande X et la glande de mue; l'ablation des pédoncules oculaires pratiquée chez *Pisa tetraodon* avant la mue de puberté a pour conséquence la continuation du cycle de la mue; pratiquée après, elle est sans aucun effet. L'expérience nous a montré qu'il suffisait d'un délai de quelques jours entre l'ablation des pédoncules oculaires et la mue de puberté, pour que celle-ci ne soit pas la dernière; cela confirme donc les résultats trouvés par Échalier [4] et par Carlisle [1] sur *Carcinus mænas* concernant le rôle inhibiteur joué par une hormone de la glande X sur la glande de mue. Dans le cas des Oxyrhynques, cette hormone aurait le pouvoir, au moment de la puberté, de faire régresser la glande de mue, entraînant ainsi l'arrêt

définitif de la mue. Le problème de la suppression du cycle de la mue après la puberté dans ce groupe de Décapodes se trouve, de ce fait, partiellement éclairci.

D'autres expériences sont en cours, ainsi que l'étude cytologique des cycles sécréteurs des deux massifs glandulaires au moment de la puberté.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) D. B. Carlisle, *J. Mar. Biol. Ass.*, 36, 1957, p. 291-307.

(2) G. Vernet-Cornubert, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, n° 1113, 1958.

(3) G. Cornubert, N. Demeusy et A. Veillet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1405.

(4) G. Échalier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 523.

(*Laboratoires du Musée Océanographique de Monaco.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Pédoncules oculaires, glande de mue et appareil génital chez* Carcinus mænas *L.* Note (*) de Mlle **Noëlle Demeusy**, transmise par Louis Fage.

Il est maintenant établi que les formations endocrines du pédoncule oculaire des ♀ de Crustacés adultes exercent une action inhibitrice sur le développement et la maturation des ovaires. Au cours de nos précédentes recherches, nous avons montré que cet effet pouvait s'étendre, dans le cas du Crabe *Carcinus mænas* L., aux ♀ et aux ♂ juvéniles ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). Or, d'après les travaux de Arvy, Échalier et Gabe ([5]), il apparaît que la glande de mue de ce Crabe intervient également, avant la maturité sexuelle, dans le développement des gonades. Son ablation entraînerait un retard considérable de l'évolution génitale ♂ et ♀ et empêcherait la maturation des gamètes.

Nous nous sommes alors demandé, ainsi que Knowles et Carlisle ([6]), si en l'absence de l'organe Y l'ablation des pédoncules oculaires s'accompagnait toujours des mêmes phénomènes, autrement dit, si l'action hormonale des pédoncules oculaires sur les gonades nécessitait la présence de la glande de mue.

C'est la raison pour laquelle nous avons pratiqué à Roscoff en juillet 1957, diverses séries d'ablations sur de jeunes crabes impubères des deux sexes. 149 *Carcinus* ont été privés bilatéralement de leurs organes Y. La moitié de ce lot a subi ensuite l'ablation des pédoncules oculaires. On disposait à la même époque d'un lot d'animaux sans pédoncules et d'un lot de témoins. L'élevage a été arrêté le 17 octobre.

Résultats. — Nous ne mentionnerons ici que les résultats principaux, un compte rendu détaillé de l'expérience devant paraître ultérieurement.

1° Les témoins ont mué normalement et ont atteint la taille de 21 mm. Leurs organes génitaux sont comparables à ceux des crabes de même taille prélevés dans la nature. Cependant, il est arrivé que certains individus, peu nombreux d'ailleurs, n'aient pas mué. Leurs organes génitaux sont alors hypertrophiés par rapport à ceux des crabes de même taille prélevés dans la nature et sont parfois même plus développés que ceux des témoins de même âge qui ont mué. Chez les ♂, on peut observer des spermatophores.

2° Les individus énucléés se sont comportés comme dans nos précédentes expériences. Ceux qui n'ont pas mué présentent une maturation génitale avancée, une hypertrophie des canaux déférents et de la glande androgène chez les ♂, ceux qui ont mué sont comparables aux témoins normaux. Toutefois, certains ont mué et ont aussi développé rapidement leur gonade : une ponte a été observée.

3° Les individus sans pédoncules oculaires et sans organes Y n'ont pas

mué. Ils ont des organes génitaux hypertrophiés, des œufs dans les ovaires de certaines ♀.

4° Parmi les individus sans organes Y, quelques mues se sont produites, conséquences d'ablations incomplètes. Chez les animaux restés 2 mois à 2 mois et demi sans muer et dont l'histologie prouve un blocage en C^4, les tractus génitaux, la glande androgène et les testicules sont hypertrophiés chez les ♂, les ovaires sont en vitellogénèse chez certaines ♀.

Discussion. Interprétation. — L'ablation des yeux provoquant dans la majorité des cas, soit la mue accélérée, soit un développement génital anticipé, laisse pressentir au niveau des pédoncules oculaires l'existence d'un certain antagonisme entre leur effet gonadotrope et leur action sur la mue. Nous avions déjà signalé la prédominance d'un des phénomènes sur l'autre chez les ♀ prépubères et adultes opérées ([7]). Ajoutons que l'observation courante d'un allongement de la durée d'intermue chez les ♀ de Crustacés en incubation vient également appuyer cette hypothèse de l'inhibition d'un des phénomènes aux dépens de l'autre.

Les animaux opérés des organes Y nous conduisent à des constatations très curieuses et fort inattendues, en ce sens qu'elles diffèrent entièrement de celles faites par Arvy, Échalier et Gabe ([8]). Alors que d'après ces auteurs la présence de l'organe Y est nécessaire à la maturation des gonades chez les individus opérés à l'état impubère, nous obtenons une vitellogénèse très nette et un développement intense des testicules accompagné de leur maturation.

Nos observations apparaissent ainsi en nette contradiction avec celles des auteurs précédents. Or, il n'y a aucune raison pour mettre en doute les résultats obtenus par ces auteurs. Aussi avons-nous songé à des opérations défectueuses de notre part. Bien qu'évidemment l'extirpation totale ne puisse être rigoureusement garantie, il semble néanmoins peu probable qu'une quantité de tissu, suffisante pour induire un développement génital normal, ait été laissée dans chacun des survivants. D'ailleurs, nous remarquerons que le développement génital des opérés n'est pas normal mais plus avancé que celui des témoins.

Il se pourrait alors que la durée de notre expérience fût en cause, le délai de 2 mois et demi étant trop court pour nous permettre de juger de la réussite des ablations. Or, Échalier lui-même estime que ce délai est suffisant [([9]), p. 44]. De plus, nos opérés sont tous bloqués en C^4. Il reste à envisager le fait que nos ablations aient pu léser ou détruire quelque autre organe ou filet nerveux voisin de la glande de mue, et en relation avec l'activité des gonades.

Aussi nous a-t-il semblé que les faits relatés dans cette Note méritaient d'être pris en considération. Il n'est d'ailleurs pas impossible qu'après cette maturation précoce observée chez les opérés, il se produise dans la gonade des phénomènes dégénératifs, visibles un an après l'opération et signalés par les auteurs précédents. Certaines de nos coupes histologiques

permettraient en effet d'émettre une telle hypothèse : des ovaires d'individus juvéniles opérés présentent en bordure, une ou plusieurs rangées d'œufs bien formés, remplis de vitellus et offrent en même temps une région centrale en voie de dégénérescence.

Ce comportement génital chez les crabes privés d'organes Y se rapproche de celui des témoins non opérés qui, pour une raison inconnue, n'ont pas mué au cours de l'expérience et viendrait ainsi appuyer l'hypothèse d'une certaine compétition entre le phénomène de la mue et la maturation génitale.

Les crabes opérés simultanément des pédoncules oculaires et des organes Y confirment les résultats déjà connus en ce qui concerne la mue (9). Quant au retentissement de cette double opération sur l'état des organes génitaux, il est évident qu'il ne peut être intéressant à étudier que lorsque l'absence des seuls organes Y se traduit par une dégénérescence des gonades. Il semble donc ici nécessaire de pouvoir conserver les individus opérés assez longtemps. Chez nos sujets en expérience, l'hypertrophie et la maturation observées peuvent être dues aussi bien à l'absence d'organes Y qu'à l'absence de pédoncules oculaires.

Sans vouloir mettre en cause les résultats antérieurs, les faits exposés dans cette Note permettent de juger de la complexité du problème des interactions entre formations endocrines des pédoncules oculaires et glande de mue chez les Crustacés. Une étude précise du cycle vital de ces organes, plus spécialement en rapport avec le cycle d'intermue du sujet et sa maturation génitale ne manquerait certainement pas d'y apporter d'intéressants éclaircissements.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) N. Demeusy et A. Veillet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1224.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 974.

(3) *Arch. Zool. exp. gén.*, 95, fasc. 3, 1958, p. 253-492.

(4) N. Demeusy et A. Veillet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1104.

(5) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1853.

(6) *Biol. Rev.*, 31, 1956, p. 396-473.

(7) N. Demeusy et R. Lenel, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 156.

(8) *Ann. Sc. nat. Zool. Biol. an.*, 18, fasc. 2, 1956, p. 263-267.

(9) Thèse dactylographiée.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Données nouvelles sur la fécondation* in vitro *de l'œuf de la Lapine et de la Brebis*. Note (*) de MM. **Louis Dauzier** et **Charles Thibault** (1), présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La découverte d'Austin (2) et Chang (3) d'une maturation (« capacitation ») des spermatozoïdes dans les voies génitales femelles, indispensable pour que puisse s'accomplir la fécondation, explique les échecs enregistrés au cours des tentatives de fécondation *in vitro* de l'œuf de la Lapine avec du sperme frais et montre l'erreur de ceux qui ont cru observer la pénétration des spermatozoïdes *in vitro* dans ces conditions, tel que récemment encore Petrov (4).

En utilisant du sperme mûr (« capacité ») nous avions réussi à féconder *in vitro* l'œuf de la Lapine [Dauzier, Thibault et Wintenberger (5), Dauzier et Thibault (6)]. Cependant Austin et Chang (communication personnelle) n'ont pu reproduire nos résultats, ce qui a conduit Austin et Bishop (7) à porter un jugement sévère sur leur valeur.

Nous avons depuis, en utilisant du sperme mûr obtenu 416 œufs fécondés *in vitro* dont nous publierons prochainement l'analyse détaillée, confirmant ainsi la nécessité de la maturation et la possibilité d'obtenir *in vitro* la fécondation.

Il nous a été également possible de féconder dans les mêmes conditions l'œuf de Brebis.

Voici quelques détails sur nos résultats :

Les œufs ont été fixés de 2 à 5 h après l'addition du sperme au milieu de culture de manière à ce que soient aisément reconnaissables les critères de la fécondation : émission du deuxième globule polaire, présence des pronuclei à structure caractéristique, existence de la pièce intermédiaire et fréquemment du spermaster, présence, chez la Lapine, de spermatozoïdes surnuméraires dans l'espace périvitellin.

a. Lapine. — En plaçant des spermatozoïdes recueillis par perfusion des cornes et des trompes, 12 h après l'accouplement au voisinage d'œufs vierges dans les tubes de culture nous avons obtenu 217 fécondations sur 1587 œufs utilisés, soit environ 14 % de fécondation. Ces œufs fécondés appartenaient à 57 pontes sur un total de 208. Le pourcentage de ponte ayant montré des fécondations, s'élève donc à 28 %.

Dans ces expériences la durée de conservation *in vitro* des spermatozoïdes entre la perfusion et la mise au contact des œufs est comprise entre 5 et 15 mn.

Si l'on prolonge le temps de conservation, à 37,5°C, dans du liquide de Locke, des spermatozoïdes jusqu'à 90 mn, la proportion d'œufs fécondés est sensiblement la même : 11 œufs sur 71, soit 15,5 %.

Ces valeurs restent voisines si on introduit des spermatozoïdes mûrs

dans des trompes contenant des œufs vierges, trompes laissées en survie à 38°C dans du liquide de Locke oxygéné, 33 œufs sur 279, soit 12 % (27 % des pontes ayant des œufs fécondés).

Si au contraire on prélève les spermatozoïdes par pipetage dans les cornes d'une lapine anesthésiée et qu'on les place immédiatement au voisinage des œufs en culture, on obtient 30 % de fécondation (28 œufs sur 91) et 72 % des pontes ont des œufs fécondés.

Ces chiffres plus élevés laissent supposer qu'outre la « capacitation », un facteur tubaire présent dans l'animal vivant est nécessaire à la fécondation car l'analyse d'expériences de retransplantation d'ovocytes, de spermatozoïdes ou de leur mélange *in vivo* nous a montré qu'il ne s'agit ni d'une « décapacitation », ni de l'effet toxique de la dilution sur le spermatozoïde.

b. Brebis. — 41 œufs provenant de 7 brebis ont été placés avec du sperme frais; il n'y a eu aucune fécondation.

78 œufs provenant de 38 brebis placés avec du sperme obtenu par perfusion du col ou des cornes de 12 à 24 h après l'accouplement ont permis d'obtenir quatre œufs fécondés. Ces œufs se trouvant, soit au stade de la pénétration avec émission du 2e G. P., soit au stade à deux pronuclei plus ou moins avancé, 2 h 15 mn, 4 h et 5 h 10 mn après l'insémination *in vitro*, stades normaux pour ces délais (Thibault, 1959) ([8]).

Ainsi, comme avec l'œuf de Lapine, la fécondation *in vitro* de l'œuf de Brebis n'est possible qu'en utilisant du sperme mûr et le pourcentage de fécondation reste également faible.

(*) Séance du 27 avril 1959.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlles Éliane Goussopoulos et Lise Martinet.

([2]) C. R. Austin, *Austral. J. Sc. Res.*, 4, 1951, p. 581.
([3]) M. C. Chang, *Nature*, 168, 1951, p. 597.
([4]) G. N. Petrov, *Arch. Anat. Histol. Embryol. U. R. S. S.*, 35, 1958, p. 88-91.
([5]) L. Dauzier, C. Thibault et S. Wintenberger, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 844.
([6]) L. Dauzier et C. Thibault, IIId *Int. Cong. Anim. Reprod.*, Cambridge, 1956.
([7]) C. R. Austin et M. W. H. Bishop, *Biol. Rev.*, 32, 1957, p. 296-349.
([8]) C. Thibault, *Ann. Zootech.*, 1959 (sous presse).

(*Station de Recherches de Physiologie animale, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'action stimulante des venins des Serpents* Vipera, Naja, Bitis, Echis *sur la croissance des fibres médullaires de l'embryon de Poulet* in vitro. Note (*) de M. **Raoul Michel May** et M[lle] **Jacqueline Guimard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

En 1956 R. Levi-Montalcini et S. Cohen [1] ont découvert dans les venins des Serpents américains *Agkistrodon piscivorus* et *Crotalus adamanteus* l'existence d'un facteur stimulant la croissance de fibres nerveuses de ganglions sympathiques d'embryons de Poulets cultivés en goutte pendante.

Nous avons étudié l'action de quatre autres venins de Serpents de l'Ancien Monde, fournis par le Docteur Boquet : *Vipera aspis*, *Naja naja*, *Bitis gabonica*, *Echis carinatus*.

La moelle d'embryons de Poulet de 8 jours, disséquée et séparée de ses méninges, est découpée en fragments d'environ 1 mm de côté, d'après la méthode de May et Thillard [2]. Ces fragments sont cultivés en goutte pendante dans un milieu composé d'une goutte de plasma de Poule, une goutte de liquide de Ringer, et une goutte de solution de venin. Cette dernière est remplacée par une goutte de suc embryonnaire du même embryon pour les témoins.

Après 24 h d'incubation à 38° l'intensité de croissance des fibres médullaires est départagée en quatre groupes d'après l'intensité des fibres nerveuses autour de l'explant [May et Thillard [2]] : 0, croissance nulle; 1, croissance très légère caractérisée par quelques fibres seulement; 2, croissance moyenne, avec des fibres courtes sur toute la périphérie de l'explant; 3, croissance forte, maximale, caractérisée par des fibres nombreuses et longues sur toute la périphérie de l'explant.

Nos résultats sont résumés dans le tableau. Il en ressort qu'à des concentrations particulières, très faibles (1 à 5 μg/ml pour *Vipera*, 1 à 5μ g/ml pour *Naja*, 1/10 μg/ml à 5 μg/ml pour *Bitis*, 1/10 μg/ml à 1 μg/ml pour *Echis*) les venins de ces Serpents ne paraissent pas toxiques et stimulent la croissance des fibres médullaires.

Mais la stimulation du venin de *Vipera* est insignifiante comparativement à celle des venins des trois autres Serpents. Ceux-ci peuvent parfaitement remplacer le suc embryonnaire comme stimulants de la croissance des fibres médullaires.

Pourtant l'examen des fibres exposées aux venins de *Bitis* et surtout de *Naja* montrent qu'à un taux de 5 μg/ml elles possèdent des grumeaux et des granulations sous-apicaux pour *Bitis*, tout le long des fibres pour *Naja*. De plus, avec ces deux venins les fibres médullaires commencent à dégénérer moins de 24 h après la mise en culture. Tout ceci indique une action pathogène de type « neurotrope ».

Le venin d'*Echis* est celui des quatre venins qui, tout en assurant la plus forte croissance, altère le moins les fibres nerveuses.

A une même concentration, mais avec du plasma dialysé, le venin d'*Echis* stimule encore la croissance des fibres médullaires mais de façon moins efficace. Enfin des essais faits en plaçant les fragments médullaires dans

Croissance des fibres médullaires aux diverses concentrations de venins, comparée aux témoins.

	Nombre total de fragments.	Échelle de croissance. 0 nombre.	(%).	1 nombre.	(%).	2 nombre.	(%).	3 nombre.	(%).
Plasma entier + suc embryonnaire....	290	32	11	91	32	115	39	52	18
Plasma entier seul........	100	32	32	48	48	18	18	2	2
Plasma entier + venin de *Vipera aspis* :									
1 µg/ml.............	93	28	30	42	45	19	20	4	5
5 µg/ml.............	76	2	3	56	73	18	24	0	0
Plasma entier + venin de *Naja naja* :									
1 µg/ml.............	63	9	14	23	37	23	37	8	12
5 µg/ml.............	59	5	10	22	35	18	31	14	24
Plasma entier + venin de *Bitis gabonica* :									
1/10 µg/ml..........	108	9	8	15	14	48	45	36	33
1 µg/ml..........	92	15	16	31	34	56	60	0	0
5 µg/ml..........	90	59	66	11	12	20	22	0	0
Plasma entier + venin d'*Echis carinatus* :									
1/10 µg/ml..........	102	6	6	18	18	40	39	38	37
1/5 µg/ml..........	94	12	13	18	19	46	49	18	19
1 µg/ml..........	96	10	10	24	25	44	46	18	19
Plasma dialysé seul.......	51	48	94	3	6	0	0	0	0
Plasma dialysé + venin d'*Echis carinatus* :									
1/10 µg/ml..........	52	26	50	10	19	16	31	0	0

du venin d'*Echis* au 1/10e de microgramme par millilitre à 9° pendant 3 h, puis cultivés sans ajouter de venin, croissent bien, tandis que des fragments témoins laissés en contact de la même façon avec du suc embryonnaire ne croissent pas du tout. Ce n'est qu'en plaçant des fragments pendant 6 h dans le suc embryonnaire qu'on obtient une croissance comparable à celle de fragments plongés seulement 4 h dans le venin d'*Echis*.

De nos expériences il découle qu'il y a une véritable gradation dans la valeur excitatrice des venins de Serpents sur la croissance des fibres nerveuses. Le venin de *Vipera aspis* a un effet très faible, ceux de *Bitis gabonica* et de *Naja naja* agissent de façon plus marquée, mais ils provoquent une rapide dégradation des fibres nerveuses. Le venin d'*Echis carinatus*

présente une forte action stimulatrice mais laisse les fibres nerveuses dans un état apparemment normal.

En résumé : 1° nos résultats confirment pleinement ceux de Levi-Montalcini et Cohen et montrent que des venins de Serpents très variés ont une action excitatrice sur la croissance des fibres nerveuses.

2° Cette action est variable d'après les espèces. Faible avec le venin de *Vipera*, elle est forte avec celui de *Naja*, *Bitis* et *Echis*.

3° Les venins de *Bitis* et de *Naja* altèrent les fibres nerveuses tout en les stimulant, tandis que celui d'*Echis* les stimule le plus fortement sans les altérer.

4° L'action stimulante des venins, probablement intimement liée à leurs enzymes [Boquet [3]] s'exerce aussi bien sur les neurones médullaires que sur les neurones sympathiques.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) R. Levi-Montalcini et S. Cohen, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, 1956, p. 659-699.
(2) R. M. May et M. J. Thillard, *Arch. Biol.*, 65, 1954, p. 339-362.
(3) P. Boquet, *Venins de serpents et antivenins*, Flammarion, Paris, 1948, p. 1-157.

(*Laboratoire de Biologie animale* III,
Pavillon Curie,
Faculté des Sciences, Paris.)

GÉNÉTIQUE. — *La détermination du sexe chez* Idotea baltica basteri *Audouin (Isopode Valvifère). Premiers résultats d'une étude génétique.* Note (*) de Mme **Emmanuelle Tinturier-Hamelin**, présentée par M. Louis Fage.

L'analyse génétique de la mutation *albus fuscus* d'*I. b. basteri* met en évidence, chez cet Isopode, l'existence d'un mécanisme chromosomique de détermination sexuelle du type ♀WZ-♂ZZ. Cependant, au cours de l'ontogenèse, le sexe génotypique se trouve inversé chez un faible pourcentage de descendants.

Le phénotype *albus fuscus* de l'Idotée méditerranéenne, *I. baltica basteri* Audouin se caractérise par la présence de quatre paires de plages dorso-latérales blanches qui tranchent nettement sur la teinte de fond brune de l'Isopode. Dans la nature, ce type de coloration s'observe dans les deux sexes; les ♂ *albus fuscus* restent cependant rarissimes. Les symboles A et U désignent, dans cette Note, les phénotypes *albus fuscus* et *uniforme*.

Les descendances de première génération de 6♀ A recueillies ovigères dans la nature (mais sûrement fécondées par des ♂ *uniforme*, ceux-ci représentant environ 95 % des populations ♂ naturelles), ainsi que les descendances issues en F_2 de croisements entre ♀A et ♂U de F_1, sont consignées dans le tableau I.

Un schéma allosomique WZ-ZZ permet d'interpréter ces résultats, le sexe ♀ étant hétérogamétique.

L'extrême rareté des ♂A dans les populations naturelles, les résultats de F_1 et F_2 et les données expérimentales complémentaires qui seront exposées plus loin conduisent aux conclusions suivantes relatives au déterminisme du phénotype *albus fuscus* : celui-ci est déterminé par le gène dominant *A* localisé dans la partie du chromosome W qui n'a pas d'homologue dans le chromosome Z; l'allèle récessif $_+{}^A$ de *A* permet, chez les femelles W ($_+{}^A$) Z, la réalisation du phénotype *uniforme*.

L'équation génétique suivante rend compte globalement des résultats expérimentaux acquis en F_1 et en F_2 :

$$♀\ W(A)Z \times ♂\ ZZ = ♀\ W(A)Z + ♂\ ZZ.$$

On remarque cependant qu'un petit nombre de ♂A et de ♀U s'observe (2♂A et 13♀U sur un total de 2 044 individus pubères) dans les portées de première et deuxième générations.

L'apparition de ces individus exceptionnels peut être due : soit à une non-disjonction des hétérochromosomes maternels qui conduirait à des ♂A : W (*A*) ZZ et à des ♀U : Zo; soit à une inversion du sexe, les ♂A ayant une constitution génotypique ♀ : W (*A*) Z et les ♀U une constitution génotypique ♂ : ZZ.

On pourrait également, *a priori*, interpréter l'origine des ♂A et des ♀U par un crossing-over; mais cette dernière hypothèse ne peut être retenue,

aucun résultat n'autorisant, dans l'état présent des recherches, à localiser le gène *A* dans une région homologue des hétérochromosomes W et Z.

Le comportement génétique des ♂ A permet de choisir entre les hypothèses précédentes. Deux ♂A, recueillis, l'un dans la nature, l'autre en F_2,

TABLEAU I.

Résultats expérimentaux (voir *le texte*).

[N, nombre total des individus des portées; N_A et N_U, nombre d'individus appartenant respectivement aux phénotypes *albus fuscus* (A) et *uniforme* (U).]

	Tri à la naissance.			Tri à la puberté.			Répartition entre les sexes.			
	N.	N_A.	N_U.	N.	N_A.	N_U.	♀A.	♀U.	♂A.	♂U.
F_1 de 6 ♀A recueillies ovigères dans la nature	292	143	149	203	96	107	96	4	0	103
	110	49	61	32	15	17	15	3	0	14
	291	137	154	202	98	104	98	1	0	103
	131	69	62	87	49	38	49	0	0	38
	214	117	97	132	76	56	76	0	0	56
	151	79	72	103	61	42	61	0	0	42
Croisements ♀A × ♂U de F_1	228	119	109	199	111	88	111	1	0	87
	238	124	114	171	91	80	90	3	1	77
	194	97	97	147	81	66	80	0	1	66
	296	147	149	180	86	94	86	1	0	93
	40	20	20	33	15	18	15	0	0	18
	76	39	37	48	26	22	26	0	0	22
	222	110	112	176	91	85	91	0	0	85
	286	135	151	229	107	122	107	0	0	122
	139	70	69	102	52	50	52	0	0	50
	2 908	1 455	1 453	2 044	1 055	989	1 953	13	2	976
Croisements ♀U × ♂A	178	95	83	167	88	79	88	41	0	38
	140	65	75	126	58	68	58	32	0	36
	318	160	158	293	146	147	146	73	0	74
Croisements ♀A × ♂A	236	180	56	112	91	21	91	1	0	20
	160	123	37	126	100	26	100	0	0	26
	396	303	93	238	191	47	191	1	0	46

ont été croisés, d'une part, avec des ♀U de souche pure, d'autre part, avec des ♀A. Les résultats de ces croisements, qui figurent dans le tableau I, parlent nettement en faveur de notre deuxième hypothèse. Considérons, en effet, les ♂A comme des individus à phénotype sexuel inversé; les équations génétiques suivantes, dans lesquelles les individus WW correspondent à des femelles viables, permettent d'interpréter les résultats acquis dans les deux types de croisements effectués :

(type 1) : $♀\,UW(_{+}A)Z \times ♂\,AW(A)Z = W(A)W(_{+}A) + W(A)Z + W(_{+}A)Z + ZZ,$

(type 2) : $♀\,AW(A)Z \times ♂\,AW(A)Z = W(A)W(A) + 2W(A)Z + ZZ.$

Le rapport des sexes : 1 ♂ pour 3 ♀ obtenu dans ces deux types de croi-

sements, est une nouvelle preuve de l'hétérozygotie du sexe ♀ chez *I. b. b.* De plus, conformément aux équations (1) et (2), nous avons bien, dans le premier cas 2/3 de ♀A, 1/3 de ♂U et des ♂ tous U et, dans le second, des ♀ exclusivement A et des ♂ tous U.

Certains croisements effectués entre des ♀A issues des descendances de types (1) et (2) et des ♂U de phénotype sexuel normal (ZZ) témoignent de l'existence et de la fertilité d'individus ♀WW et établissent la nature génotypique femelle des ♂A exceptionnels :

2 ♀ nées des descendances du type (1) ont donné 108 individus tous ♀ (répartis en 48 A et 60 U) conformément à l'équation génétique :

$$♀\,\mathrm{AW}(A)\mathrm{W}({}_{+}A) \times ♂\,\mathrm{UZZ} = \mathrm{W}(A)\mathrm{Z} + \mathrm{W}({}_{+}A)\mathrm{Z}.$$

7 ♀ nées des descendances du type (2) ont fourni 973 individus A, tous ♀, en accord avec l'équation

$$♀\,\mathrm{AW}(A)\mathrm{W}(A) \times ♂\,\mathrm{UZZ} = \mathrm{W}(A)\mathrm{Z}.$$

Ce cas d'inversion complète du phénotype sexuel, mis en évidence chez *I. b. b.* grâce à un gène de couleur lié au sexe, est très comparable aux exemples classiques présentés par les poissons cyprinodontiformes.

(*) Séance du 27 avril 1959.

ÉLECTROBIOLOGIE. — *Effet de redressement partiel de faibles courants alternatifs par la peau humaine.* — Note (*) de MM. **Maurice Valet** et **Paul Nogier**, présentée par M. Georges Darrieus.

La peau humaine se comporte dans certaines conditions comme un conducteur dissymétrique sous l'action d'une tension alternative faible (4 à 10 V). On observe un redressement du courant dont le sens dépend du point excité et peut d'ailleurs varier selon les conditions d'excitation.

Les auteurs ont étudié l'action de faibles courants alternatifs sur la peau humaine.

Ils ont constaté que lorsqu'on applique à la surface de la peau deux électrodes impolarisables alimentées par une source alternative à basse tension (de l'ordre de 4 à 10 V), le courant alternatif est redressé.

Ce redressement n'est pas constant pour tous les points explorés. Certaines régions laissent passer le courant plus facilement de la peau vers l'électrode, tandis qu'à d'autres endroits le courant passe plus facilement de l'électrode vers la peau.

Le phénomène est reproductible régulièrement dans les mêmes conditions pendant plusieurs semaines.

Il se produit cependant, pour certains points, des modifications qui sont très probablement liées à un état physiologique du patient.

Pour d'autres régions, au contraire, le redressement n'a pas lieu ou bien apparaît un changement du sens de redressement, après quelques minutes ou quelquefois seulement quelques secondes.

Le montage utilisé est celui du redresseur une alternance avec condensateur d'entrée. Le contact électrode-peau tient la place de la valve redresseuse et le microampèremètre, lequel donne sa déviation totale pour 5 μA, est placé simplement en parallèle sur le condensateur de filtrage au papier à haut isolement de 6 μF.

Les électrodes utilisées sont des électrodes classiques réalisant la chaîne suivante : argent, chlorure d'argent, sérum physiologique, peau, milieu humoral, peau, sérum physiologique, chlorure d'argent, argent.

On a vérifié soigneusement que les deux électrodes appliquées l'une sur l'autre ne redressent pas le courant alternatif et présentent une tension de polarisation négligeable devant le phénomène observé. La résistance du circuit est alors de 5 à 10 000 Ω.

Le circuit de peau est en général assez résistant et varie suivant les individus et les points explorés entre 50 000 et 500 000 Ω pour une électrode exploratrice de 1 cm^2 de surface environ.

Quant à l'électrode de retour, impolarisable également et réalisant la même chaîne électrolytique, elle a une surface de 30 cm^2 environ.

Des études sont en cours pour préciser la nature de ce phénomène.

(*) Séance du 27 avril 1959.

RADIOBIOLOGIE. — *Action des rayons X sur le développement des tissus de Crown-gall de Scorsonère cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Robert Jonard**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les rayons X provoquent une inhibition de la croissance des tissus de Crown-gall de Scorsonère cultivés *in vitro*. Cette inhibition est permanente : elle persiste si l'on procède à des repiquages ultérieurs des cultures et ne semble pas être levée par un apport exogène d'acide indole-acétique.

Nous envisageons dans ce travail l'action qu'exercent sur des colonies tissulaires de Crown-gall de Scorsonère, des radiations d'un tube à rayons X de 180 kV de tension et de 10 mA d'intensité, muni d'un filtre en aluminium de 2 mm. La distance à la source étant de 52 cm, on obtient 50 r/mn (dose mesurée par chambre d'ionisation Dosix C.G.R.).

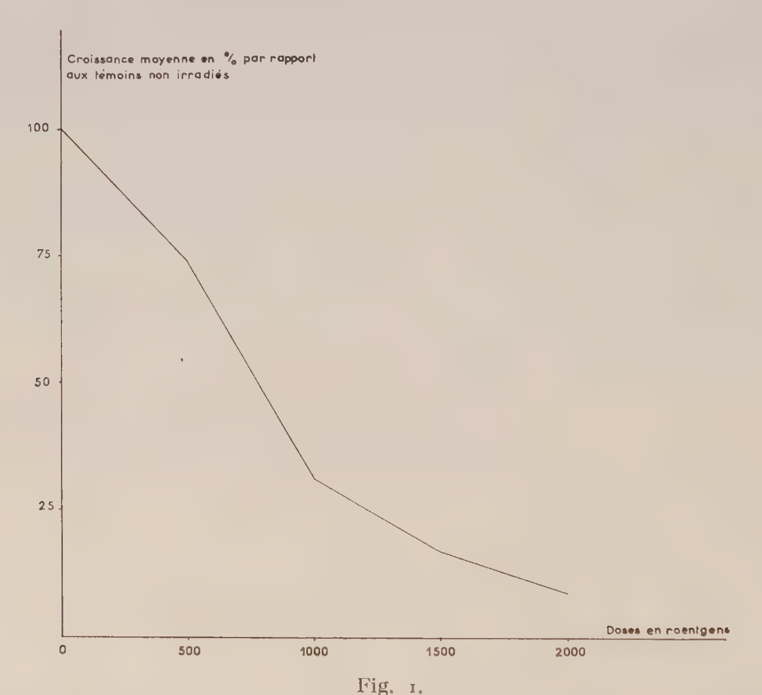


Fig. 1.
Inhibition de la croissance des cultures de tissus de Crown-gall de Scorsonère sous l'action de diverses doses de rayons X.

Les explantats sont irradiés (1) après 15 jours de culture sur un milieu minéral glucosé (5 %) et gélosé; ils sont alors pesés puis transférés sur un milieu neuf et un mois après on évalue l'accroissement de poids frais.

L'examen du tableau I et du graphique ci-contre permet de constater une inhibition de la croissance, dès la dose de 500 r, inhibition qui va en s'accentuant lorsque les doses d'irradiation augmentent.

Le fait que le coefficient de variation de la croissance est sensiblement le même pour une dose de 500 r et pour le témoin montre que les colonies

réagissent de manière uniforme à cette faible dose de rayons X (tableau I). Dès 1000 r le coefficient de variation augmente; ceci traduit une variabilité plus grande des résultats due au fait que les tissus réagissent de façon irrégulière aux traitements. Pour cette raison l'étude des repiquages ultérieurs n'a été poursuivie que sur des colonies ayant été irradiées à la dose de 500 r.

TABLEAU I.

Action des rayons X sur la croissance de cultures de tissus de Crown-gall de Scorsonère.

Doses (r).	Poids frais (mg) (moyenne de 12 explantats) au moment de l'irradiation.	1 mois après l'irradiation.	Accroissement (mg).	C.V. (*) (%).	% de croissance par rapport au témoin.
0	725	4 142	3 417	12,6	100
500	683	3 211	2 528	16	74
1 000	600	1 659	1 059	30,6	31
1 500	608	1 189	581	30,2	17
2 000	603	900	297	29,5	8,7

(*) Rappelons que le coefficient de variation C. V. est donné par l'expression suivante :

$$\text{C. V.} = \frac{\sqrt{\dfrac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}},$$

$n-1$, nombre de degrés de liberté;
x, résultats individuels;
$\bar{x}$, moyenne:
$\sqrt{\dfrac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n-1}}$, écart type σ.

En nous inspirant des travaux de Klein et Vogel [2], nous avons tenté de lever l'inhibition provoquée par la dose de 500 r de rayons X au moyen d'un apport d'acide indole-acétique (à la concentration de 5.10^{-8}) intervenant au premier repiquage suivant l'irradiation.

TABLEAU II.

Action de l'acide indole-acétique sur la croissance de tissus de Crown-gall de Scorsonère cultivés in vitro.

Les colonies irradiées avaient reçu au préalable une dose de rayons X de 500 r. Remarquer qu'au cours du premier passage la prolifération du témoin avait été freinée par une dose relativement faible d'acide indole-acétique.

Conditions de culture.	Témoins cultivés sans acide indole-acétique. Croissance (mg).	% de croissance par rapport au témoin.	Témoins cultivés avec acide indole-acétique (5.10^{-8}). Croissance (mg).	% de croissance par rapport au témoin.	Tissus irradiés cultivés sans acide indole-acétique. Croissance (mg).	% de croissance par rapport au témoin.	Tissus irradiés cultivés avec acide indole-acétique (5.10^{-8}). Croissance (mg).	% de croissance par rapport au témoin.
1er passage	6 799	100	4 445	65	3 814	56	5 018	74
2e »	2 447	100	2 761	111	1 981	81	1 846	75
3e »	2 446	100	2 243	92	1 376	56	1 296	53
4e »	1 739	100	1 773	102	1 242	71	745	43

Les résultats obtenus semblent confirmer à première vue ceux de Klein et Vogel (2) car les tissus irradiés paraissent devenir sensibles à l'égard des propriétés excito-formatrices de l'acide indole-acétique (tableau II, premier passage) tandis que dans le cas des tissus de Crown-gall non irradiés un apport externe d'acide indole-acétique provoque au contraire une inhibition de la prolifération. Mais cette différence n'est pas durable car si l'on procède à des repiquages ultérieurs on constate que l'acide indole-acétique cesse de stimuler la prolifération de la souche irradiée (tableau II, passages 2, 3 et 4).

En conclusion, on constate que les explantats irradiés après 15 jours de culture sur milieu sans acide indole-acétique sont très sensibles à l'action des rayons ionisants. Dès la dose de 500 r la croissance des tissus irradiés est inférieure de 26 % à celle des témoins; à la dose de 1000 r, l'inhibition est de l'ordre de 69 % (*voir* graphique). La dépression provoquée par la plus faible dose de rayons X semble définitive et ne peut être levée que d'une manière transitoire par un apport exogène d'acide indole-acétique. Il est donc peu probable que l'action inhibitrice qu'exercent les rayons X sur les tissus de Crown-gall puisse résulter uniquement du fait qu'ils provoquent un trouble permanent des mécanismes d'élaboration d'auxine par les cellules.

(*) Séance du 27 avril 1959.

(1) Les irradiations ont été effectuées dans le Service de M. Latarjet.

(2) R. M. Klein et H. E. Vogel, *Plant Physiol.*, 31, 1955, p. 17-22.

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicités comparées des chromate, molybdate et tungstate de sodium pour le Rat et la Souris après administration intrapéritonéale.* Note (*) de MM. **Fernand Caujolle, Jean Claude Godfrain**, Mlle **Denise Meynier** et M. **Pham-Huu-Chanh**, présentée par M. René Fabre.

Le Rat est légèrement moins sensible que la Souris vis-à-vis des chromate, molybdate et tungstate de sodium : le chromate de sodium présente une toxicité différée accusée; malgré la masse atomique élevée du molybdène, le molybdate de sodium est relativement peu toxique.

La toxicité des chromate, molybdate et tungstate de sodium, par voie intrapéritonéale, pour le Rat et la Souris a été fort peu étudiée; par cette voie d'administration, seule a été indiquée la dose maximale jamais mortelle de molybdate de sodium à l'égard du Rat, par Fairhall [3]. Il nous a paru intéressant de confronter les effets immédiats et à échéance lointaine déterminés par les trois sels considérés, administrés à des populations homogènes d'animaux, par voie intrapéritonéale, dans les mêmes conditions expérimentales.

Les sels ont été dissous dans du sérum physiologique à des concentrations fixées après essais préliminaires de façon telle que les volumes injectés demeurent dans le même ordre de grandeur, bien que les toxicités se soient avérées très notablement différentes. Aux doses voisines des doses léthales 50 (DL 50) à échéance de 24 h, pour la Souris (Swiss), de poids égal à 25 ($\pm$ 2) g, les volumes liquides injectés étaient voisins de 0,45 ($\pm$ 0,20) ml et pour le Rat (Whistar), de poids égal à 150 ($\pm$ 20) g, les volumes liquides injectés étaient de l'ordre de 2 ($\pm$ 1) ml : ces conditions ont été réalisées en dissolvant dans 100 ml de sérum physiologique 1 à 5 mM de chromate de sodium, 10 mM de molybdate de sodium et 2 à 10 mM de tungstate de sodium.

1. *Essais sur la Souris.* — Le tableau I rend compte des résultats obtenus avec 300 à 360 animaux pour chaque sel, les observations étant prolongées pendant 60 jours après l'unique injection pratiquée.

Les doses sont exprimées en millimolécules par kilogramme d'animal [1].

Tableau I.

	Échéance de 24 h.			Échéances distales.		
Substance étudiée.	Dose maximale jamais mortelle.	DL 50 (Kaerber et Behrens).	Dose minimale toujours mortelle.	DL 50 limite (indice d'agressivité).	Dose infra-léthale.	Temps de crise (jours).
Chromate de sodium.	0,13	0,32	0,34	0,21	0,10	29
Molybdate de sodium.	0,80	1,35	1,85	1,35	0,80	1
Tungstate de sodium.	0,30	0,47	0,60	0,44	0,30	2

Les intoxications par le chromate de sodium se caractérisent par une agitation violente, entrecoupée de chutes en décubitus latéral, avec pédalage, non accompagnée d'évacuation. Le molybdate de sodium détermine au contraire prostration et paralysies, avec paresthésie caudale, toujours accompagnées de diarrhées profuses. Avec le tungstate de sodium, les troubles moteurs observés sont moins accusés que ceux déterminés par le chromate de sodium et les diarrhées déclenchées sont bien moins abondantes que celles provoquées par le molybdate de sodium.

2. *Essais sur le Rat.* — Le tableau II rend compte des résultats obtenus avec 120 à 160 animaux pour chaque sel, maintenus en observation pendant 60 jours après l'unique injection pratiquée.

Les doses sont exprimées en millimolécules par kilogramme d'animal.

TABLEAU II.

	Échéance de 24 h.			Échéances distales.		
Substance étudiée.	Dose maximale jamais mortelle.	DL 50 (Kaerber et Behrens).	Dose minimale toujours mortelle.	DL 50 limite (indice d'agressivité).	Dose infra-léthale.	Temps de crise (jours).
Chromate de sodium.	0,20	0,37	0,75	0,25	0,10	16
Molybdate de sodium.	1,45	2,44	3,50	2,38	1,45	2
Tungstate de sodium.	0,20	0,64	1,00	0,61	0,20	2

Les symptômes de l'intoxication par le chromate de sodium diffèrent peu chez le Rat de ceux observés chez la Souris. Par contre, le molybdate de sodium détermine, à doses suffisamment élevées, une agitation motrice qui ne s'observe pas chez la Souris; inversement, l'intoxication par le tungstate de sodium chez le Rat ne se caractérise par aucun symptôme moteur, mais seulement par un abattement progressif; les éliminations intestinales, précoces avec le molybdate de sodium, sont tardives et sanguinolentes avec le tungstate de sodium. Les trois sels essayés déterminent un coma terminal silencieux.

3. *Toxicité comparée.* — Dans l'ensemble, le Rat s'est révélé moins sensible que la Souris.

Seul, le chromate de sodium, dont l'agressivité est nettement la plus accusée, présente un temps de crise élevé : aux doses de l'ordre de 0,20 à 0,40 mM/kg la mortalité ne devient significative qu'après le 4e jour, mais le nombre des morts ne se fixe qu'après le 16e jour pour le Rat et le 29e pour la Souris.

La confrontation des doses infraléthales et des masses atomiques des chrome, molybdène et tungstène confirme que la règle de Rambuteau est en défaut pour le 6e groupe de la classification périodique.

Malgré sa masse atomique relativement élevée, le molybdène est peu

toxique, nettement moins toxique que le cobalt par exemple [2] pour la Souris.

Métal engagé.	Masse atomique (1959).	Doses infraléthales en mg/kg de métal. Souris.	Rat.	DL50 limite en mg/kg de métal. Souris.	Rat.
Chrome	52,01	5,2	5,2	10,9	13,0
Molybdène.....	95,95	76,8	139,2	129,6	228,5
Tungstène.....	183,92	55,0	36,8	80,1	112,2

(*) Séance du 27 avril 1959.

[1] F. Caujolle et D. Meynier, *Bull. Acad. Méd.*, 141, 1957, p. 362.

[2] F. Caujolle et D. Meynier, *Rev. Path. gén.*, 59, 1959, p. 245.

[3] Fairhall, *Pub. Health Bull.*, 1945, p. 293.

(*Laboratoire de Pharmacie,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.
Laboratoire de Chimie,
École nationale vétérinaire de Toulouse.)

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place de Membre non résidant vacante par la mort de M. *Pierre Lejay*, présente la liste suivante :

En première ligne............	M. **Henri Milloux**, à Caudéran (Gironde).
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*......	MM. **Henri Besairie**, à Tananarive. **Pierre Dangeard**, à Bordeaux. **Jean Dufay**, à Lyon. **Gabriel Foëx**, à Strasbourg. **Henri Gaussen**, à Toulouse.
A ces noms, l'Académie adjoint celui de..................	M. **Raymond Cornubert**, à Nancy.

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 10 m.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 23 février 1959.)

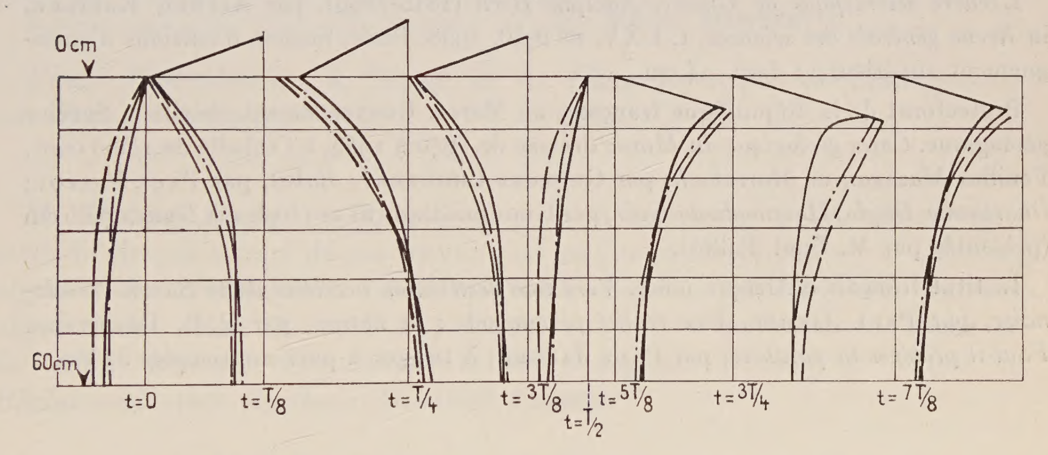
Note présentée le même jour, de MM. *Paul Ancel* et *Albert Raynaud*, Observations préliminaires sur l'orientation de l'embryon dans l'œuf d'Orvet (*Anguis fragilis* L.) :

Page 1090, 17[e] ligne, *au lieu de* la même orientation dans les deux oviductes (*fig.* 2), *lire* la même orientation dans les deux oviductes (*fig.* 1).

(*Comptes rendus* du 16 mars 1959.)

Note présentée le 9 mars 1959, de M. *Pierre Jolas*, Sur l'interprétation théorique de quelques études expérimentales de clapotis :

Page 1606, il y aurait lieu de lire sous la figure, la légende ci-dessous, dont l'impression a été omise :



Répartition des pressions dynamiques le long du mur ventral.

(Échelle : 2,25 mm = 1 cm d'eau)

———— expérience; —— —— second ordre; — - — - — troisième ordre.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1959.

(*suite et fin*).

Hrvatska medicinska bibliografija, par MIRKO DRAZEN GRMEK. Zagreb, Bibliographia medica croatica, 1955; 1 vol. 23,5 cm.

Carl Linnaeus. Species Plantarum. A Facsimile of the first edition 1753. Vol. II, with an appendix, by J. L. HELLER and W. T. STEARN. London, Ray Society, 1959; 1 vol. 22 cm.

The annual of Czechoslovak medical literature 1956, by STATNI LEKARSKA KNIHOVNA. Praha, Statni Zdravolnické Nakladatelstvi, 1958; 1 vol. 21 cm (en langue tchèque).

Raoul Dautry. An appreciation, by C. E. R. SHERRINGTON. 1 fasc. 23 cm (en langue française).

Charles Scott Scherrington 1857-1952. *Memories*, by C. E. R. SHERRINGTON. 1 fasc. 23 cm (en langue anglaise).

L'œuvre scientifique de Gustave-Adolphe Hirn (1815-1890), par ALFRED KASTLER, in *Revue générale des sciences*, t. LXV, nº 9-10, 1958. Paris, Société d'éditions d'enseignement supérieur; 1 fasc. 24 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Gouvernement chérifien. Service géologique. *Carte géologique du Maroc* dressée de 1946 à 1955, à l'échelle de 1/500 000ᵉ. Feuilles *Mazagan* et *Marrakech*, par GEORGES CHOUBERT; *Rabat*, par PAUL FALLOT; *Ouarzazate, Oujda, Hammada du Guir*, par GEORGES CHOUBERT; 6 pl. 111,5 cm × 75,5 cm (présentés par M. Paul Fallot).

Institut français d'Afrique noire. *Vers une destruction accélérée de la Savane soudanaise*, par PAUL JAEGER. *Une réalité permanente : la nature*, par P.-L. DEKEYSER. *Faut-il protéger la panthère*, par PAUL JAEGER; 3 tirages à part multicopiés 31 cm.